Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1878

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ELFTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN
FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG
HARRWITZ UND GOSSMANN
1878.

Sitzung vom 14. Januar 1878.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die in der General-Versammlung vom 21. December 1877 zu Ehren-Mitgliedern ernannten Herren H. Buff, G. Kirchhoff und J. Stenhouse Dankschreiben an den Vorstand gerichtet haben, welche der Schriftführer darauf verliest.

Der Vorsitzende berichtet ferner, dass sämmtliche zu auswärtigen und einheimischen Beamten der Gesellschaft Gewählte die Wahl mit Dank angenommen haben und dass somit der Vorstand für das Jahr 1878 die folgende Zusammensetzung habe:

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 ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

E. Herbst, Chem. Univ.-Laborat., Halle a. S.;

H. A. Terrisse, Assistent am chem. Laborat. d. Akad. in Lausanne;

J. Mrozowski, Warschau, Franciskanska-Str. 14;
R. Burghard, Berlin, Seydel-Str. 25;
C. M. Thompson, Cambridge, Trinity College;
H. Prätorius, Chem. Univ.-Laborat., Tübingen;
A. Schlösser, Elberfeld;
E. Wundt, Neues chem. Laborat., Kiel;
G. Hochreutiner, Assistent am chem. Laborat. d. Akad. in Lausanne;
E. Leonhardt, Victoria-Institut, Falkenberg;
W. Haarhaus, Chem. Univ.-Laborat., Berlin;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ad. Liebmann, Meckenheimer-Strasse 62,
Iwan Kamenski, Poppelsdorfer Allee 84,
} Bonn (durch O. Wallach und L. Claisen);

Sam. Fischer, Apotheker, Buda-Pest (durch Jul. Jarmay und Ferd. Tiemann);
Herm. Ostermaier, Chem. Laborat., Polytechnic., München (durch E. Erlenmeyer und J. v. Hoermann);
Dr. Hugo v. Gilm, Oberrealschulprofessor, Wiener Neustadt (durch L. v. Barth und Dr. G. Goldschmiedt);

F. Mallmann,
Fr. Völler,
Edg. Everhardt,
Carl Otten,
Osc. May,
Carl Mainzer,
E. Risler,
W. Frick,
H. Hansen,
} Chem. Univ.-Laborat. zu Freiburg i. Br. (durch A. Claus u. H. Wichelhaus);

Lor. Zuber, Damenstiftsgasse 13, III,
Dr. H. Freiherr v. Pechmann, Kletzenstr. 4, I,
Paul Tönnies, Amalienstr. 51, II,
Dr. med. Ludw. Feder, Maximilianstr. 34, II,
} München (durch E. Fischer und E. Hepp);

Pusch, Apotheker und Medicinalassessor, Dessau (durch H. Reichardt und C. Scheibler);

A. Bogdanow,
J. Barsilowsky,
} Assist., Chem. Univ.-Laborat. in Kiew (durch A. Basarow u. P. Alexeyeff);

Jos. Horadam, Director der Ultramarin-Fabrik Bilk bei Düsseldorf (durch O. Hesse und O. Schmidt);

Dr. Franz May, Eschenheimer Landstr. 34, Frankfurt a. M. (durch R. Gnehm und C. Jäger);
Gabr. Tassinari, Rom, Istituto chimico Panisperna (durch R. Schiff und S. Cannizzaro);
J. Weiss, Heidenheim [Württemberg Cattun-Manufactur] (durch C. Schraube und E. Chambon);
Carl Kochler, Cement-Fabrik Offenbach a. M. (durch Dr. Th. Petersen und Dr. Jul. Ziegler);
Carl Wülffing, Alfr. Knorre, } Chem. Laborat. Wiesbaden (durch C. Neubauer und H. Wichelhaus);
Henry Kirchner, Grabow [Mecklenburg] (durch Paul Rasenack und Ferd. Tiemann);
Paul Koppe, Linkstr. 33/34, Berlin W. (durch J. Bendix und F. Tiemann);
Stanisl. Stempnevsky, Assistent am technol. Institut in St. Petersburg (durch F. Beilstein und E. Kurbatow);
Dr. W. Hoffmann, Friedenau bei Berlin (durch F. Tiemann und Eug. Sell);
George S. Mackenzie, Heidelberg (durch E. J. Hallock und Eug. Sell);
F. Mayer, Heidelberg, Chem. Univ.-Laborat. (durch E. J. Hallock u. Eug. Sell);
Dr. Alfr. Blügel, Schönebergerstr. 6, II, Berlin (durch C. Liebermann und F. Giesel);
A. Sauer, Laborat. chimique de M. Lossier in Genf (durch B. Tollens und C. Liebermann);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

E. Frankland. Experimental Researches in pure, applied and physical Chemistry London 1877. (Vom Verf.)
N. Ruffner-Casper. Sur la production des temperatures supérieures à celle qui résulte de la combinaison de deux volumes d'Hydrogène avec un volume d'Oxygène. (Vom Verf.)
Miecislaus, Ritter Dunin von Wasowicz. Ueber die Monocyancrotonsäure und ihre Zersetzungsprodukte. Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1877. (Vom Verf.)
C. Schmidt. Hydrologische Untersuchungen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
Czasopismo Towarzystwa Aptekarskiego. No. 1. Lwow 1876.
Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. I, Jahrg. II, Heft 1.
Allgemeine Chemikerzeitung. Jahrg. 1877, No. 51, 52; Jahrg. 1878, No. 1, 2.
Polytechnisches Notizblatt. Jahrg. 1877, No. 51, 52; Jahrg. 1878, No. 1, 2.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 190, H. 1 u. 2.
Chemisches Centralblatt. No. 50—52.
Deutsche Industriezeitung. Jahrg. 1877, No. 50—52; Jahrg. 1878, No. 1 u. 2.
Journal für praktische Chemie. No. 19, 20.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. No. 15.

Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 9 u. 10.
Chemical News. No. 944, u. 945.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. No. 9.
Le Moniteur scientifique. 3. série, tome VIII. Janv. 1878.
Revue scientifique. No. 25.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 226, Heft 5.
Comptes rendus. No. 26, 27.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

1. A. Pinner und Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Amide.

II. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. Pinner.)

Vor einigen Monaten haben wir in diesen Berichten (X, 1889) eine neue Reaction der Nitrile mitgetheilt, welche darauf beruht, dass jedes Nitril sich mit jedem Alkohol[1]) vereinigt, wenn in ein Gemenge beider gasförmige HCl oder HBr eingeleitet wird. Es bildet sich zuerst das Salz eines Amidchlorids:

$$\underset{\text{Cyanid}}{RCN} + \underset{\text{Alkohol}}{R'OH} + 2HCl = RC\begin{matrix}NH_2\\OR'\\Cl\end{matrix}HCl,$$

welches jedoch sofort HCl verliert und schliesslich in das Salz eines Imids sich verwandelt. Wir haben damals eingehender die Wechselwirkung zwischen Benzonitril, Isobutylalkohol und Salzsäuregas beschrieben und die entstandene Verbindung

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix}HCl$$

als das salzsaure Salz des Benzimidobutyläthers bezeichnet. Ebenso sind die beiden aus diesem Salz durch alkoholisches Ammoniak entstehenden Stoffe, der freie Benzimidobutyläther

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix}$$

und das salzsaure Benzimidoamid (oder Benzenylamimid)

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}HCl,$$

bereits damals von uns näher charakterisirt worden. Wir haben seit-

---

[1]) Bis jetzt haben wir freilich nur primäre Alkohole

$$C_2H_6O,\ C_4H_{10}O,\ C_5H_{12}O$$

in Anwendung gebracht. Versuche mit secundären etc. Alkoholen, mit Glycolen u. s. w. sollen später unternommen werden.

dem sowohl diese Stoffe näher untersucht als auch manche Lücke, welche in unserer ersten Mittheilung sich befand, ausgefüllt. Endlich haben wir begonnen, die Hauptrepräsentanten aller Cyanide, das Cyan und die Blausäure selbst, eingehender in Betreff ihrer Einwirkung auf Alkohole bei Gegenwart von HCl zu untersuchen, werden jedoch die Ergebnisse dieser Untersuchung erst in einer späteren Mittheilung, wenn sie zu einigem Abschluss gelangt sein werden, zur Kenntniss der Gesellschaft bringen.

Zunächst haben wir einen in unserer ersten Mittheilung kurz angedeuteten Körper, welchen wir bis damals in äusserst geringer Menge erhalten hatten und dessen Zusammensetzung wir daher nicht zu ermitteln vermochten, inzwischen in grösseren Quantitäten gewonnen und genauer studirt. Er war trotz der geringen Menge, in welcher er zuerst auftrat, leicht zu fassen, weil er wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol zurückblieb, wenn das Reactionsprodukt von NH_3 auf den salzsauren Imidoäther nach Verdunstung der Lösung noch einmal in wenig Alkohol gelöst wurde. Er krystallisirt in bei 231° ohne jegliche Zersetzung schmelzenden Nädelchen. Ueber die verschiedenen Arten seiner Entstehung wird später gesprochen werden.

Die Analyse lieferte, da er, ohne umkrystallisirt zu werden, untersucht wurde, zwar nicht scharf stimmende Zahlen, sie lässt jedoch keinen Zweifel an der ihm zugeschriebenen Zusammensetzung zu.

1) 0.1718 Gr. gaben 0.5048 Gr. CO_2 und 0.0781 Gr. H_2O.
2) 0.0897 Gr. gaben bei 14° C. und 764.5 Mm. Druck 10.7 Cc. feuchten N.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Benzonitrils selbst:

	C_7H_5N verlangt	Gefunden.
C	81.55 pCt.	80.11 pCt.
H	4.85 -	5.05 -
N	13.60 -	14.26 -

Es ist daher unser Körper ein polymerisirtes Benzonitril und zwar in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem zuerst von Cloëz (Ann. chem. 115, 27) durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Chlorbenzoyl erhaltenen und Kyaphenin genannten Körper, welchen später Engler (Ann. chem. 133, 147) durch Erhitzen seines sogenannten Benzonitrilmonobromürs ($C_7H_5N.Br$) mit Kalk neben Benzonitril, Ammoniak und Kohlensäure erhalten hat. Cloëz giebt den Schmelzpunkt zu 224° an.

Das Kyaphenin ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, ist geruchlos und lässt sich sublimiren. In heissem Jodäthyl ist es leicht, in kaltem schwieriger löslich. —

Ferner haben wir unsere bereits früher ausgesprochene Vermuthung, dass durch kalte Natronlauge aus dem salzsauren Benzimidoamid die freie Base sich würde gewinnen lassen, bestätigt gefunden.

Benzimidoamid.

Setzt man zu der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Benzimidoamids concentrirte Natronlauge, so entsteht ein auf der Lösung schwimmendes Oel, welches mit Aether vermischt abgehoben und im Vacuum zur Trockne gebracht wurde. Allmählig erstarrt es zu einer harten weissen, faserig krystallinischen Masse, welche an der Luft äusserst begierig Feuchtigkeit (und Kohlensäure?) anzieht und zu einem dicken, nach längerer Zeit harzartig wieder erstarrenden Oele zerfliesst. Trotzdem ist die Base in Wasser nicht sehr leicht löslich, auch in Aether löst sie sich schwierig, sehr leicht dagegen in Alkohol. Sie besitzt einen laugenhaften Geschmack, reagirt stark alkalisch und zersetzt sich beim Erhitzen.

1) 0.1667 Gr. gaben 0.1100 Gr. H_2O und 0.4173 Gr. CO_2.
2) 0.2265 Gr. gaben bei 13° C. und 764.7 Mm. Druck 42.9 Cc. feuchten N.

Daraus berechnet sich die Formel

$$C_7H_8N_2 = C_6H_5C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}.$$

	Theorie.	Versuch.
C	70.00 pCt.	68.27 pCt.
H	6.67 -	7.33 -
N	23.33 -	22.52 -

Bei 75—80° schmilzt die Verbindung zu einer trüben Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen unter NH_3-Abspaltung in Kyaphenin und Benzonitril übergeht:

$$3C_6H_5C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} = 3C_6H_5CN + 3NH_3.$$

Ausserdem entsteht noch ein dritter Körper, der vielleicht mit der weiter unten zu beschreibenden Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ identisch ist. Beim längeren Aufbewahren entwickelt das Benzamimid schon bei gewöhnlicher Temperatur H_3N.

Silberverbindung des Benzimidoamids.

Versetzt man eine Lösung von 2 Mol. salpetersaurem Silber mit 1 Mol. salzsaurem Benzimidoamid und filtrirt vom niedergefallenen Chorsilber ab, so erhält man eine Lösung, welche erst nach sehr starker Concentration Krystalle absetzt und zwar ein Gemenge der beiden salpetersauren Salze. Fügt man jedoch zur Lösung Natronlauge, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher unter Wasser selbst im Dunkeln allmählig sich bräunt, daher am besten

sofort abfiltrirt und getrocknet wird. In Salpetersäure und Ammoniak ist derselbe äusserst leicht löslich. Durch die Analyse wurde er als die Silberverbindung des Benzimidoamids,

$$C_6H_5C\begin{matrix}N\,Ag\\N\,H_2\end{matrix},$$

erkannt:

0.3283 Gr. gaben 0.4390 Gr. CO_2 und 0.0964 Gr. H_2O und hinterliessen 0.1554 Gr. metallisches Silber.

	Theorie.	Versuch.
C	37.00 pCt.	36.47 pCt.
H	3.08 -	3.23 -
Ag	47.58 -	47.33 -

Einwirkung von Jodäthyl.

Durch Digestion von Benzimidoamid mit Jodäthyl bei 100° erhält man eine dicke, terpentinähnliche Masse, die selbst nach mehrfacher Veränderung der Versuchsbedingungen durchaus nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Wir haben daher, da das jodwasserstoffsaure Salz eines äthylirten Imidoamids vorliegen musste, den nach Verjagung des überschüssigen Jodäthyls und des Verdünnungsmittels bleibenden Rückstand mit verdünnter Natronlauge zersetzt, die freie Base mit Aether ausgezogen und den Aether verdunstet. So erhielten wir eine nicht krystallisirende, dickölige, stark basische Substanz, deren Analyse zeigte, dass nur ein Aethyl in das Molekül des Benzimidoamids eingetreten war:

0.1860 Gr. gaben 0.4978 Gr. CO_2 und 0.1457 Gr. H_2O.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_9H_{12}N_2$.

	Theorie.	Versuch.
C	72.48 pCt.	72.94 pCt.
H	8.72 -	8.71 -

Bei einer anderen Darstellung haben wir die Base mit Salzsäure aus ihrer ätherischen Lösung entfernt und mit Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Es entstand ein leicht schmelzendes, in dicken Prismen krystallisirendes Salz, dessen Analyse zu derselben Formel führte.

0.3465 Gr. gaben 0.3596 Gr. CO_2 und 0.1261 Gr. H_2O und hinterliessen 0.0949 Gr. Pt.

Daraus lässt sich die Formel

$$\left[C_6H_5C\begin{matrix}N.C_2H_5\\NH_2.HCl\end{matrix}\right]_2PtCl_4$$

berechnen.

	Theorie.	Versuch.
C	30.49 pCt.	28.3 pCt.
H	3.67 -	4.04 -
Pt	27.8 -	27.38 -

Dieses Platinsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus concentrirter heisser Lösung beim Erkalten in öligen, nur allmählig erstarrenden Tropfen ab. In Alkohol ist es gleichfalls löslich. In trockenem Zustande erhitzt, erweicht es bei 95°, ist jedoch erst bei 150° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Kocht man Benzimidoamid kurze Zeit mit der vier- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid, versetzt die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit absolutem Weingeist, um das Anhydrid als Essigäther schnell verdunsten zu lassen, so entstehen nach kurzer Zeit lange, platte, farblose Nadeln, während selbst nach langem Stehen die Mutterlauge nicht völlig verdunstet. Auf Zusatz von Wasser entsteht aus der Mutterlauge noch ein reichlicher Niederschlag derselben Verbindung. Die Nadeln schmelzen bei 108—109°, zersetzen sich selbst beim Erhitzen auf 240° nicht und lieferten bei der Analyse Zahlen, welche nur auf die Formel $C_{14}H_{13}N_3$ gedeutet werden können.

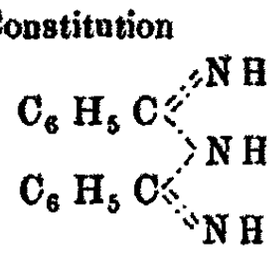
1) 0.2046 Gr. gaben 0.5652 Gr. CO_2 und 0.1050 Gr. H_2O.
2) 0.1415 Gr. gaben bei 7° C. und 756.1 Mm. Druck 21.6 Cc. feuchten N.

	Theorie.	Versuch.
C	75.33 pCt.	75.34 pCt.
H	5.83 -	5.70 -
N	18.83 -	18.41 -

Es ist demnach diese interessante Verbindung durch Abspaltung von NH_3 aus zwei Molekülen Benzimidoamid entstanden

$$2C_7H_8N_2 - NH_3 = C_{14}H_{13}N_3$$

und steht daher zu demselben in gleicher Beziehung etwa wie Biuret zu Harnstoff. Man könnte sie als Dibenzenylimidoimid bezeichnen und müsste ihr die Constitution



zuschreiben.

Die Reaction des Essigsäureanhydrids auf Benzimidoamid verläuft also folgendermassen:

$$2C_7H_8N + C_4H_6O_3 = C_{14}H_{13}N_3 + C_2H_3ONH_2 + C_2H_4O_2,$$

d. h. es muss Acetamid zugleich entstanden sein. Das Vorhandensein des Acetamids haben wir nur qualitativ constatirt dadurch, dass wir auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung der oben erwähnten Mutterlauge in der Kälte kein Ammoniak erhielten, wohl aber beim Kochen, wobei das Acetamid in NH_3 und essigsaures Salz zersetzt wurde.

Das Benzimidoamid zeigt demnach interessante Aehnlichkeit mit dem Harnstoff. Wie bei diesem kann sowohl aus 2 Molekülen ein NH_3 austreten und das restirende NH die beiden molecularen Reste zusammenhalten, als auch aus einem Molekül ein NH_3 sich abspalten. In letzterem Falle entsteht jedoch vorzugsweise der polymerisirte Körper, dort Cyanursäure, hier Kyaphenin.

Verhalten des Benzimidobutyläthers.

In gleicher Weise wie das Benzimidoamid haben wir den Benzimidobutyläther der Einwirkung von Jodäthyl und Essigsäureanhydrid unterworfen. Beim Digeriren des Imidoäthers mit Jodäthyl erhält man nach dem Erkalten eine sehr reichliche Ausscheidung von Kyaphenin, welches durch seinen Schmelzpunkt u. s. w. erkannt wurde. Das Filtrat gab nach Verjagung des überschüssigen Jodäthyls eine harzige, in Wasser unlösliche Masse, deren Menge ziemlich gering war, so dass wir die Reinigung und Untersuchung derselben nicht bewirken konnten. Der grösste Theil wird zu Kyaphenin zersetzt.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt der Imidoäther ein Produkt, welches nach Zusatz von absolutem Alkohol und Verdunstung des Essigäthers als Oel zurückbleibt. Nach längerem Stehen bilden sich zwar wenige Krystalle, jedoch haben wir auf diesem Wege kein analysirbares Material erhalten können. Man gelangt schnell zum Ziel, wenn man das Oel mit wässeriger Salzsäure schüttelt. Es erstarrt alsdann zu einer aus langen feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Wie es scheint, verhindert eine geringe Menge noch unzersetzten Benzimidobutyläthers, der bekanntlich flüssig ist, die neu entstandene Substanz am Krystallisiren. Aus Alkohol umkrystallisirt wurde sie der Analyse unterworfen.

1) 0.2077 Gr. Substanz gaben 0.1146 Gr. H_2O und 0.5037 Gr. H_2O.
2) 0.1688 Gr. gaben bei 10° C. und 758 Mm. Barom. 12.9 Cc. feuchten N.

Daraus berechnet sich für den Körper die Zusammensetzung

$$C_9H_9NO_2 = C_6H_5C\begin{matrix}NH\\OC_2H_3O\end{matrix}.$$

	Theorie.	Versuch.
C	66.26 pCt.	66.14 pCt.
H	5.52 -	6.13 -
N	8.59 -	9.18 -

Es erfolgt demnach auch hier die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in unerwarteter Weise nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix}+(C_2H_3O)_2O = C_6H_5C\begin{matrix}NH\\OC_2H_3O\end{matrix}+C_2H_3O_2C_4H_9,$$

d. h. es wird das Butyl im Imidoäther durch die Acetylgruppe ersetzt,

während sich zugleich Butylacetat bildet, das wir natürlich, da wir reichlich Aethylacetat durch Zusatz von Alkohol zu der Reactionsmasse erzeugten, nicht direct nachweisen konnten.

Das Benzimidoacetat, welches die Perspective auf eine neue grosse Körperklasse eröffnet, ist unlöslich in Wasser und wässerigen Säuren (also keine Base mehr), leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 116° und zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° noch nicht.

Setzt man eine wässerige Lösung von salzsaurem Benzimidoäther zu einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, so scheidet sich unter Erwärmung ein Oel aus, welches der Hauptmenge nach nichts anderes als der freie Benzimidoäther ist. Durch die Alkalicität des salpetrigsauren Kalis wird demnach lediglich das Salz des Imidoäthers zersetzt. Dagegen erhält man beim Einleiten von salpetriger Säure in den Imidoäther in geringer Menge eine schön krystallisirende Substanz, vielleicht die zu erwartende Nitrosoverbindung, deren Untersuchung indess noch nicht abgeschlossen ist.

Es verdient noch erwähnt zu werden, dass wir durch Eintragen des salzsauren Benzimidoäthers in kalte concentrirte Schwefelsäure das primäre schwefelsaure Salz desselben haben darstellen können. Nach langem Stehen krystallisirte dasselbe in langen, biegsamen Nadeln, deren Schwefelsäuregehalt zu 36.05 pCt. gefunden wurde

(0.2000 Gr. gaben 0.1715 Gr. $BaSO_4$),

während das Sulfat

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix}.H_2SO_4 \quad 35.64\ \text{pCt. } H_2SO_4$$

verlangt. Es ist in Wasser leicht löslich.

Endlich haben wir gefunden, dass das Produkt der Einwirkung von Essigsäure auf Benzonitril nur bei Gegenwart von Wasser entsteht. Zur schnelleren Erzeugung dieses Körpers haben wir Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Moleküle von Essigsäure, Wasser und Benzonitril geleitet. Nach kurzer Zeit schon beginnt eine Krystallisation schön ausgebildeter compacter, durchsichtiger, glasglänzender rhombischer Prismen, die an der Luft matt werden und verwittern. Sie sind jedoch nichts anderes als salzsaures Benzamid, das wir bereits in unserer ersten Mittheilung beschrieben haben.

0.5910 Gr. etwas verwitterter Substanz gaben

0.5102 Gr. $AgCl$ = 21.34 pCt. Cl.

Die Verbindung $C_6H_5CONH_2.HCl$ enthält 22.5 pCt. Cl.

Ebenso erhält man beim Einleiten von HCl in eine Mischung gleicher Moleküle Chloralhydrat und Benzonitril nur die bereits seit längerer Zeit bekannte additionelle Verbindung von Chloral mit Benzamid:

$$CCl_3 - CHO + C_6H_5CONH_2.$$

Unsere, nicht völlig gereinigte Verbindung schmolz bei 146° (der Schmelzpunkt wird bei 150° angegeben) und lieferte 42.02 pCt. C und 3.39 pCt. H, statt der berechneten 40.2 pCt. C und 3.0 pCt. H.

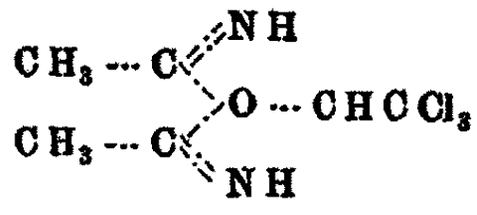
Vermindert man die Menge des Chloralhydrats im Verhältniss zum Benzonitril, dann erhält man Gemenge von der eben besprochenen Verbindung mit einer andern, welche zu der zuerst von Hübner und Schreiber entdeckten, später von Hepp und Spiess genauer untersuchten Klasse von Verbindungen:

$$2\,R'CN + \text{Aldehyd} + H_2O$$

gehört; wenigstens gaben von uns analysirte Produkte, welche wir durch Einleiten von HCl in eine Mischung von je zwei Molekülen C_6H_5CN und einem Molekül $C_2HCl_3O.H_2O$ erhielten, Mittelwerthe zwischen beiden:

	Berechnet für $C_6H_5CN+C_2HCl_3O+H_2O$.	Gefunden.	Berechnet für $2C_6H_5CN+C_2HCl_3O+H_2O$.
C	40.2 pCt.	46.81 pCt.	51.68 pCt.
H	3.0 -	3.82 -	3.50 -
Cl	39.7 -	30.98 -	28.67 -
N	5.2 -	6.61 -	7.54 -

Wir müssen daher unsere Ansicht, dass die von Hübner und Schreiber dargestellte Verbindung von einem Molekül Chloralhydrat und zwei Molekülen Acetonitril, so wie die analogen von Hepp und Spiess dargestellten die Constitution



besitzen, vorläufig als unbewiesen betrachten und der von Hepp aufgestellten Constitutionsformel den Vorzug einräumen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

---

2. Fr. Waechter: Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist schon von sehr vielen Forschern hingewiesen worden auf die Regelmässigkeiten, welche die Atomgewichte der chemischen Elemente untereinander zeigen und die Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente. — Nachstehende Tabelle dürfte sich jedoch von ähnlichen Zusammenstellungen und speciell auch von den Mendelejeff'schen dadurch unterscheiden, dass sie nicht nur Regelmässigkeiten innerhalb einzelner Gruppen erkennen lässt.

Tabelle I.

Valenz	a	a + (1 . 16)	a + (2 . 16)	a + (3 . 16)	a + (4 . 16)	a + (5 . 16)	a + (6 . 16)	a + (7 . 16)	a + (8 . 16)
Einwerthig	Fl = 18.96	Cl = 35.457	—	—	Br = 79.952	—	—	J = 126.850	—
Zweiwerthig.	O = 16	S = 31.978	—	—	Se = 79.43	—	—	Te = 128	—
Dreiwerthig	N = 14.044	P = 31.045	—	—	As = 74.915	—	—	Sb = 122.265	—
Vierwerthig	C = 11.97	Si = 28.05	—	—	76	—	—	—	—
Dreiwerthig	Bo = 10.8	Al = 27.48	Y = 46.2 (?)	—	—	Ce = 92.50	—	—	Di = 138.1
Zweiwerthig.	Be = 9.3	Mg = 24.38	Ca = 39.974	—	—	Sr = 87.51	—	—	Ba = 137.166
Einwerthig	Li = 7.022	Na = 23.043	K = 39.137	—	—	Rb = 85.36	—	—	Cs = 133.036

Tabelle II.

		FlH	ClH	BrH	JH	OH_2	SH_2	SeH_2	TeH_2	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	CH_4	SiH_4
Fluor	zersetzt	—	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
Chlor	zersetzt	—	—	Balard	Gay-Lussac	H. Rose	H. Rose	?	H Davy	Simon	Balard	Stromeyer	A. Vogel	H Davy	Fehling
Brom	zersetzt	—	—	—	Balard	Löwig	H. Rose	?	?	Balard	Balard	Simon	Simon	Dalton	?
Jod	zersetzt	—	—	—	—	Gay-Lussac	H. Rose	?	?	Balard	Thomson	Soubeirau	Simon	?	?
Sauerstoff . . .	zersetzt	—	—	—	—	—	H Davy	H Davy	H Davy	Berzelius	H. Davy	Dumas	Thompson	?	Fehling
Schwefel . . .	zersetzt	—	—	—	—	—	—	?	?	Fourcroy	Thomson	Gay-Lussac	A. Vogel	?	?
Selen	zersetzt	—	—	—	—	—	—	—	?	?	?	?	?	?	?
Tellur	zersetzt	—	—	—	—	nicht Regnault	—	—	—	?	?	?	?	?	?
Stickstoff . . .	zersetzt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	?	?	?	?	?
Phosphor . . .	zersetzt	—	—	—	—	nicht Regnault	—	—	—	Fourcroy	—	Gay-Lussac	?	?	?
Arsen	zersetzt	—	—	—	—	nicht Regnault	—	—	—	—	—	—	?	?	?
Antimon	zersetzt	—	—	—	—	nicht Berzelius	—	—	—	—	—	L. Gmelin	—	?	?
Kohlenstoff . .	zersetzt	—	—	—	—	nicht L. Gmelin	—	—	—	Clouet	—	—	—	—	?
Silicium	zersetzt	—	—	—	—	? Berzelius	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Tabelle giebt einen Ausdruck für die gegenseitigen Verhältnisse der verschiedenen Gruppen.

Auf derselben enthalten die Horizontalreihen analoge Elemente von gleicher Werthigkeit, deren Atomgewichte nahezu um ein Multiplum von 16 Einheiten zunehmen. In den Vertikalreihen sind die Elemente gleichzeitig nach den fallenden Atomgewichten untereinander gesetzt, wobei die Werthigkeit stets in der Reihe I, II, III, IV, III, II, I zu- und abnimmt.

Bei dieser Zusammenstellung ergeben sich folgende Regelmässigkeiten:

1) Die Affinität der Elemente nimmt, vom Fluor angefangen bis zum Silicium, mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz ab; von da an bis zum Cäsium nimmt sie wieder zu mit dem steigenden Atomgewichte und der fallenden Valenz.

Es haben demnach die beiden Endglieder, Fluor und Cäsium, die stärksten, aber entgegengesetzten Affinitäten; die übrigen Elemente dagegen eine um so geringere Affinität, je näher sie zur Mitte stehen.

Beurtheilt man die Stärke der Affinität eines Elementes, im Vergleich zur Affinität eines anderen Elementes, nach der Art, in welcher die Zersetungen vor sich gehen (ob z. B. das Kalium das Chlornatrium zersetzt, oder das Natrium das Chlorkalium), so begreift obiger Satz 6706 Zersetzungsfälle in sich.

Auf Grund der bisher angestellten Versuche und aus Analogie-Schlüssen kann jedoch nur von 658 Zersetzungsvorgängen behauptet werden, dass sie entsprechend dem obigen Satze statthaben, während 26 Fälle entschieden dieser Regel nicht entsprechen. — Zur Beurtheilung der übrigen, theoretisch möglichen 5922 Zersetzungsfälle, liegen, soweit mir bekannt, keine Beobachtungsdaten vor. —

2) Die arithmetischen Mittel aus den Atomgewichten zweier Elemente mit gleichintensiver, aber entgegengesetzter Affinität sind einander nahezu gleich, nämlich = 76.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass diese Zahl 76 dem Atomgewichte eines hypothetischen Elementes entspricht, welches den Mittelpunkt der Reihe bildet.

$$\frac{Fl = 18.96 + Cs = 133.036}{2} = 75.998 \qquad \frac{O = 16 + Ba = 137.166}{2} = 76.583$$

$$\frac{N = 14.044 + Di = 138.1}{2} = 76.272 \qquad \frac{J = 126.850 + Na = 23.043}{2} = 74.996$$

$$\frac{Te = 128 + Mg = 24.38}{2} = 76.19 \qquad \frac{Sb = 122.265 + Al = 27.48}{2} = 75.372$$

Betrachtet man die bei einer chemischen Verbindung auftretende Wärmemenge, als das Maass der chemischen Affinität, so müsste nach

Satz 2. die nämliche Wärmemenge erzeugt werden, wenn gleiche Mengen, ein Mal Jod mit Magnesium, das andere Mal Tellur mit Natrium sich verbinden; ebenso bei Tellur mit Aluminium, wie bei Antimon mit Magnesium.

Es müsste ferner das arithmetische Mittel aus der Bildungswärme bei Entstehung von Chlorarsen plus der Bildungswärme des Jodarsens gleich sein der Bildungswärme des Bromarsens; ebenso bei Chlor-, Jod- und Brom-Selen — insofern diese Elemente gleiche chemische Affinität haben. — Diesbezügliche Versuche sind nicht bekannt.

3) Die Schmelzpunkte und die Siedepunkte der auf der Tabelle enthaltenen Elemente nehmen, soweit bekannt, vom Fluor bis Silicium mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz zu; von da bis zum Cäsium nehmen sie ab mit dem steigenden Atomgewichte und der fallenden Valenz.

Es sind 22 Schmelzpunkte beobachtet, wovon 20 dem voranstehenden Satze entsprechen, zwei Fälle — Phosphor und Silicium — machen eine Ausnahme. — Siedepunkte sind 10 bekannt, wovon 9 der Regel entsprechen.

4) Die specifischen Wärmen im festen Zustande der auf der Tabelle enthaltenen Elemente nehmen, soweit bekannt, mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz ab.

Die specifische Wärme von 16 dieser Elemente ist bekannt, wovon 14 der Regel entsprechen, während zwei Fälle — Arsen und Antimon — eine Ausnahme bilden. — Es ist daher die specifische Wärme des einwerthigen Broms grösser, als diejenige des zweiwerthigen Selens; die specifische Wärme des Jods grösser, als diejenige des Tellurs; die specifische Wärme des zweiwerthigen Schwefels grösser, als diejenige des dreiwerthigen Phosphors; die specifische Wärme des dreiwerthigen Phosphors grösser, als diejenige des vierwerthigen Kohlenstoffs oder Siliciums — obwohl nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze gerade das Gegentheil statthaben sollte. — Die specifische Wärme des festen Chlors müsste daher abnorm 0.24 bis 0.25 sein.

5) Das specifische Gewicht im festen Zustande der auf der Tabelle enthaltenen Elemente ist bei correspondirenden (in einer Vertikalreihe stehenden) Atomgewichten um so grösser, je höher die Valenz.

Das specifische Gewicht von 25 dieser Elemente ist bekannt, wovon 24 dieser Regel entsprechen, während ein Fall — Silicium — eine Ausnahme macht.

Alle übrigen der 64 bekannten Elemente, welche auf der Tabelle nicht enthalten sind, und zwar sind dies die eigentlichen Metalle,

müssen ihrem chemischen Verhalten nach zwischen Silicium und Bor eingeschaltet werden, wie dies bereits in der elektrochemischen Reihe von Berzelius der Fall ist. — Es gruppiren sich demnach alle Metalle um das hypothetische Element mit dem Atomgewichte 76 und das chemische Verhalten der Metalloide (unter welchem Namen ich alle auf der Tabelle enthaltenen Elemente verstehe, also auch die sogenannten Alkali-, Erdalkali- und Erd-Metalle) zu den eigentlichen Metallen ist im Allgemeinen auch durch Satz 1 ausgedrückt.

6) Es nimmt daher die Affinität der negativen Metalloide — Fluor bis Silicium — zu den eigentlichen Metallen mit dem steigenden Atomgewichte und der steigenden Valenz ab.

Für die Wasserstoffverbindungen (Wasserstoff als gasförmiges Metall betrachtet) ist dieser Satz durch Versuche als gültig erwiesen. — Die thermochemischen Versuche von J. Thomsen[1]) haben ferner ergeben, dass die Bildungswärme des Bromwasserstoffs beiläufig das arithmetische Mittel ist aus der Bildungswärme des Chlor- und Jodwasserstoffs.

$$\begin{array}{rl} H + Cl = & 22001^c \\ H + J = & -6036^c \\ \hline & 15965^c \end{array} \qquad \begin{array}{rl} \frac{15965}{2} = & 7983^c \\ H + Br = & 8440^c \end{array}$$

Schliesslich will ich bemerken, dass, meiner Ansicht nach, weniger Gewicht darauf zu legen ist, ob die angeführten Regelmässigkeiten ausnahmslos statthaben oder nicht, als vielmehr darauf, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente von dem Atomgewichte und der Valenz in ganz ähnlicher Weise abhängig sind, wie die Eigenschaften der Verbindungen abhängig sind von dem Gewichte und der Constitution ihrer Moleküle.

Es lassen sich in der That die auf der Tabelle verzeichneten sieben Reihen homologer Elemente vergleichen der Sumpfgasreihe, Aethylenreihe, Acetylen-, Valylen-, Benzolreihe u. s. w. — sowohl in Bezug auf die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes, der Schmelz- und Siedepunkte von dem Molekulargewichte, als auch bezüglich der stufenförmigen Abänderungen der chemischen Eigenschaften, worüber später zu sprechen ich mir vorbehalte.

Heidelberg, im December 1877.

---

[1]) Poggendorff 148, 202.

3. Oscar Jacobsen: Ueber Xylolsulfonsäuren und Xylenole.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Rostock.)

(Eingegangen am 29. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist von mir gezeigt worden, dass das Metaxylol beim Behandeln mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren liefert[1]), und ferner, dass dasselbe im Theeröl nicht nur von Paraxylol, sondern auch von Orthoxylol begleitet wird[2]). Man weiss also nunmehr, dass die zuerst von Beilstein und Wahlforss[3]) beschriebene „Xylolschwefelsäure" ein Gemenge von nicht weniger als vier Isomeren gewesen ist.

Auf die Reindarstellung und Charakterisirung dieser vier isomeren Sulfonsäuren und auf die Bestimmung ihrer Constitution bezieht sich der erste Theil der vorliegenden Mittheilung.

Weiter habe ich dann die den verschiedenen Xylolsulfonsäuren entsprechenden Xylenole dargestellt, die hier nebst einer vorläufig geringen Anzahl von Derivaten in Kürze beschrieben werden.

Die Kenntniss ihrer Constitution bin ich jetzt beschäftigt, für die Entscheidung der Stellungsfrage bei verschiedenen andern Tri- und Tetraderivaten des Benzols zu verwerthen und werde zunächst über die Constitution der Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren weitere Mittheilung folgen lassen.

Metaxylolsulfonsäuren.

Die Amide der beiden Metaxylolsulfonsäuren, durch welche ich zur Erkennung der letzteren geführt wurde, und die ich nunmehr zu ihrer Reindarstellung benutzt habe, begegneten mir zuerst als Nebenprodukte in nur geringer Menge bei der Trennung der im Theeröl enthaltenen Trimethylbenzole. Ich gab damals die Schmelzpunkte zu 130° und 100—102° an. Ihre vollständige Trennung namentlich die Reindarstellung des zweiten Amids durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, ist indess selbst bei grossen Mengen Materials eine recht mühsame Operation, so dass ich jene ersten Angaben später als ungenau bezeichnen und den Schmelzpunkt des ersten Amids zu 137°, den des zweiten zu 95—96° angeben musste[4]).

Diese letzteren Schmelzpunkte kann ich jetzt nach wiederholter Darstellung erheblicher Quantitäten der Amide nur bestätigen.

Das inzwischen von Wittig und Post beschriebene, bei 123° schmelzende Amid existirt nicht. Auch wenn man Metaxylol mit rauchender anstatt mit gewöhnlicher Schwefelsäure behandelt, wird,

---

[1]) Annal. 184, 188.
[2]) Diese Berichte X, 1010.
[3]) Annal. 188, 88.
[4]) Diese Berichte X, 1015.

wie ich mich jetzt eigens überzeugt habe, die dritte der möglichen Sulfonsäuren nicht gebildet.

In weitaus überwiegender Menge entsteht immer diejenige Sulfonsäure, welche das bei 137° schmelzende Amid liefert. Die Menge der zweiten Sulfonsäure wird anscheinend relativ etwas grösser, wenn man die Schwefelsäure unter Vermeidung stärkeren Erwärmens auf das Xylol einwirken lässt.

Um jeden Zweifel an der Abstammung beider Sulfonsäuren vom Metaxylol zu begegnen, habe ich den Kohlenwasserstoff in grösserer Menge einerseits aus dem ganz constant bei 137° schmelzenden, andererseits aus dem bei 95—96° schmelzenden Amid durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschieden. Durch Behandlung des so aus jedem Amid erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure entstanden wieder die beiden Metaxylolsulfonsäuren neben einander, d. h. es wurde in jedem Falle weit überwiegend das erste, daneben in geringerer Menge das zweite Amid erhalten.

1, 3, 4 Metaxylolsulfonsäure.

Das bei 137° schmelzende Amid wurde einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf 145—150° erhitzt, der Röhreninhalt durch Abdampfen und langes Erhitzen in flachen Schalen von Salzsäure befreit, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung des entstandenen Ammoniaksalzes von unverändert gebliebenem Amid abfiltrirt und durch Kochen mit Barytwasser zersetzt.

Das krystallisirte Bariumsalz diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Derivate dieser Sulfonsäure.

Bestimmung der Constitution. Das Kaliumsalz wurde mit Cyankalium allmälig sehr stark erhitzt. Der ölige Theil des Destillats erstarrte in der Kälte nur sehr unvollständig, so dass ich von weiterer Reinigung absah und ihn direct mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzte. Der Inhalt der Röhren wurde mit kohlensaurem Natrium übersättigt, die wässrige Lösung von öligen Beimengungen abfiltrirt und nach dem Uebersättigen mit Salzsäure im Dampfstrome destillirt.

Ein andrer Theil des Kaliumsalzes wurde mit der anderthalbfachen Menge ameisensaurem Natrium geschmolzen und die Lösung der Schmelze mit Salzsäure übersättigt, wodurch eine flockig krystallinische Säure gefällt wurde. Das Ganze wurde dann im Dampfstrom destillirt.

Die mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Säure, welche nach jeder dieser beiden Methoden, und zwar bei Weitem am reichlichsten nach der letzteren, erhalten wurde, krystallisirte aus heissem Alkohol in sehr schönen, langen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 125 bis 126° lag.

Dass diese Säure, wie hiernach schon zu vermuthen stand, Xylylsäure war, bestätigte ich einerseits durch die Vergleichung des schön krystallisirenden Calciumsalzes, für welches die Analyse die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ ergab, mit dem aus Pseudocumol gewonnenen xylylsauren Calcium, andrerseits durch die beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Kaliumpermanganatlösung sehr glatt verlaufende weitere Oxydation der Säure zu Xylidinsäure. Die letztere wurde schliesslich in das charakteristische, in der Hitze fast unlösliche Zinksalz verwandelt.

Damit ist für die bei der Behandlung von Metaxylol mit Schwefelsäure in überwiegender Menge entstehende Sulfonsäure, deren Amid bei 137° schmilzt, mit Sicherheit die Stellung 1, 3, 4 ermittelt[1]).

Diese Metaxylolschwefelsäure scheidet sich aus ihrer im Vacuum verdunstenden wässrigen Lösung in wasserhaltigen Krystallen aus, und zwar krystallisirt sie besonders leicht, wenn durch Anwesenheit freier Schwefelsäure ihre Löslichkeit vermindert wird.

Mit Benutzung dieser Krystallisationsfähigkeit lässt sich die Säure nun auch ohne vorgängige Darstellung ihres Amids im völlig reinen Zustande gewinnen. Sie krystallisirt direct aus der Lösung des Metaxylols in Schwefelsäure, wenn dieser Lösung eine geeignete Menge Wasser zugesetzt wird. Die durch Absaugen von der Mutterlauge befreiten Krystalle, zweimal aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt, lieferten ausschliesslich das bei 137° schmelzende Amid.

Sehr zweckmässig ferner bedient man sich dieser ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit der ersten Sulfonsäure zur practischen Gewinnung chemisch reinen Metaxylols aus dem Theerxylol, indem man aus dem rohen metaxylolschwefelsauren Natrium[2]) durch Destillation mit Schwefelsäure (10 Thl. Salz, 5 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser) den Kohlenwasserstoff abscheidet, letzteren wieder in Schwefelsäure löst und die dabei hauptsächlich entstehende erste Sulfonsäure durch Umkrystallisiren reinigt.

Die Analyse der schön krystallisirten Säure führte unter Abrechnung des unvermeidlichen Gehalts an Schwefelsäure zu der Formel

$$C_8H_9 . SO_3H + 2H_2O.$$

Die Säure bildet gewöhnlich grosse Blätter oder lange, flache Prismen. Aus einer langsam erkaltenden, schwefelsäurehaltigen Lösung von mehreren Kilogrammen der Säure entstanden auch vollständiger ausgebildete, derbe, prismatische Krystalle von 2—2½ Cm. Durchmesser.

---

[1]) Dies steht zufällig in geradem Widerspruch zu der vermeintlichen Beweisführung von Iles und Ira Remsen (diese Berichte X, 1042), dass der Säure des niedriger schmelzenden Amids die Stellung 1, 3, 4 und der des höher schmelzenden danach wahrscheinlich die Stellung 1, 3, 5 zukomme.

[2]) Diese Berichte X, 1014.

Bariumsalz $(C_8H_6 . SO_3)_2 Ba$. Eine concentrirte, heisse Lösung des Salzes erstarrt in der Kälte zu einer aus kleinen, rhombischen Blättchen bestehenden, lockeren Krystallmasse. Bei langsamerer Ausscheidung aus verdünnterer Lösung bilden sich am Boden des Gefässes grosse, halbkugelige Gruppen dieser Blättchen. In niederer Temperatur erhält man das Salz aus seiner völlig reinen Lösung auch mitunter in höchst eigenthümlichen, linsenförmigen, harten, durchscheinenden, strahlig krystallinischen Körpern, die auf den ersten Blick für einzelne, rundflächige Krystallindividuen gehalten werden können. In allen Formen ist das Salz nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

Das Natriumsalz, $C_8H_9 . SO_3Na$, wird aus der sehr concentrirten, wässrigen Lösung in kleinen Krystallschuppen erhalten. Aus Alkohol, worin es weniger leicht löslich ist, krystallisirt es in Rosetten grösserer, silberglänzender Blätter.

Das Zinksalz, $(C_8H_9 . SO_3)_3 Zn + 9H_2O$, ist sehr leicht löslich, krystallisirt aber gut und bildet entweder sternförmig gruppirte Nadeln, oder, nach langsamer Ausscheidung, einzelne lange, rhombische Prismen, die schon in mässiger Wärme verwittern.

Das Kupfersalz, $(C_8H_9 . SO_3)_2 Cu + 6H_2O$, krystallisirt sehr schön in grossen, hellbraunen, rhombischen Tafeln [1]).

Das Säurechlorid $C_8H_9 . SO_2Cl$, durch Zusammenreiben des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid und Waschen mit Wasser erhalten, erstarrt in der Kälte zu einer grossstrahlig krystallinischen Masse oder bildet, bei nur theilweisem Erstarren der noch nicht völlig reinen Verbindung, einzelne grosse, prismatische Krystalle. Der Schmelzpunkt liegt bei 34°.

Aus diesem schön krystallisirten Chlorid wurde mit Ammoniak wieder das Amid hergestellt, um dessen Schmelzpunkt zu constatiren. Er wurde auch hier bei genau 137° gefunden.

Die entsprechende Metaxylolsulfonsäure, $C_8H_9 . SO_2H$, ist fest. Sie bildet eine krystallinische Masse, die nahe über 50° schmilzt. Ihr Kupfersalz krystallisirt gut in ziemlich grossen, zu Rosetten vereinigten, gelbgrünen, rhombischen Blättern.

1, 2, 3 Metaxylolsulfonsäure.

Das zweite, bei 95—96° schmelzende Metaxylolsulfamid wurde wie das erste durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (und zwar hier auf 140 bis höchstens 142°) in Ammoniaksalz verwandelt und aus diesem das Bariumsalz hergestellt.

Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Cyankalium erhielt ich ein Destillat, aus dessen öligem Theil durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wieder eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstand.

[1]) Die letzteren drei Salze wurden von E. Weinberg untersucht.

War das Amid noch nicht ganz vollständig gereinigt, so lag der Schmelzpunkt dieser Säure zwischen 110 und 120° und dieselbe bestand zum grossen Theil aus Xylylsäure. Das völlig reine Amid hingegen lieferte eine schon bei etwa 100° schmelzende Säure, aber nur in auffallend geringer Menge.

Bessere Ausbeute lieferte die Schmelzung des sulfonsauren Kaliumsalzes mit Natriumformiat.

Die Säure wurde aus der warmen concentrirten Lösung ihres Natriumsalzes durch Salzsäure in kurzen Nadeln ausgeschieden, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zwischen 97 und 99° constant blieb.

In Wasser löste sich die Säure reichlicher, als die Xylylsäure und die Mesitylensäure. Bei der immerhin geringen Menge, die mir zur Verfügung stand, habe ich darauf verzichtet, durch die Analyse die gleiche Zusammensetzung mit den letzteren Säuren zu constatiren und vielmehr vorgezogen, die neue Säure mit überschüssigem Kalk zu destilliren, um ihren Zusammenhang mit dem Metaxylol ausser Zweifel zu stellen.

In der That erwies sich der entstehende Kohlenwasserstoff als Metaxylol. Sein Trinitroderivat schmolz zwischen 172 und 175°.

Von einer schwerer als Xylylsäure schmmelzenden Säure (Mesitylensäure) entstand niemals die geringste Spur.

Die bei 97—99° schmelzende Säure muss also die bisher unbekannte dritte der drei isomeren Monocarbonsäuren sein, welche durch Abspaltung der Carboxylgruppe Metaxylol liefern, d. h. es muss, wenn die Stellung ihrer Seitenketten mit 1, 2, 3 bezeichnet wird, die Carboxylgruppe sich in 2 befinden. Dieselbe Stellung kommt also auch der Sulfongruppe in der zweiten Metaxylolsulfonsäure zu.

Diese Sulfonsäure selbst habe ich im krystallisirten Zustande nicht dargestellt. Beim Krystallisiren der ersten Metaxylolsulfonsäuren bleibt sie in den Mutterlaugen, sodass diese letzteren zweckmässig als Material für die Gewinnung des bei 95—96° schmelzenden Amids benutzt werden.

Die Salze sind im Allgemeinen leichter löslich und weniger gut krystallisirbar, als die der ersten Sulfonsäure.

Das Bariumsalz bildet mikroskopische, sternförmig vereinigte Nadeln. Es ist wasserfrei.

Das Kaliumsalz, ebenfalls wasserfrei, scheidet sich beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung in kleinen, seideglänzenden Schuppen aus.

Das Kupfersalz krystallisirt besser, und zwar in wasserhaltigen, hellbraunen Nadeln.

Das Säurechlorid erhielt ich als eine bei 0° sehr dickflüssige, aber nicht erstarrende, ölige Flüssigkeit, die mit Ammoniak wieder das bei 95—96° schmelzende Amid lieferte.

Paraxylolsulfonsäure.

Die Paraxylolsulfonsäure, $C_8H_5.SO_3H + 2H_2O$, bildet, aus ihrer schwefelhaltigen warmen Lösung ausgeschieden, je nach deren Concentration entweder eine grossblättrige Krystallmasse, oder einzelne, sehr lange, flache Prismen. Da sie aus einem Gemenge mit nicht zu grossen Mengen der Orthoxylol- und Metaxylolsulfonsäuren zuerst herauskrystallisirt, lässt ihre ausgezeichnete Krystallilationsfähigkeit sich für die Reinigung des Paraxylols im Grossen benutzen.

Von ihren Salzen habe ich das schwerlösliche Bariumsalz, $(C_8H_9.SO_3)_2$, und das sehr schön krystallisirende Natriumsalz, $C_8H_9.SO_3Na + H_2O$, schon früher beschrieben[1]).

Paraxylolsulfochlorid, $C_8H_9.SO_2Cl$, krystallisirt namentlich beim theilweisen Erstarren der noch nicht völlig reinen Verbindung in sehr grossen, flachen Prismen. Der Schmelzpunkt des reinen Chlorids liegt bei 24—26°.

Paraxylolsufamid, $C_8H_9.SO_2.NH_2$, schmilzt bei 147—148°. Es ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heissem Wasser, woraus es in prächtigen, langen Nadeln krystallisirt.

Folgende Derivate der Paraxylolsulfonsäure sind noch von B. Pfotenhauer dargestellt worden:

Das Kaliumsalz, $C_8H_9.SO_3K + H_2O$. Schön seidenglänzende, zu grossen Gruppen vereinigte, flache Nadeln; in trockner Luft verwitternd.

Das Kupfersalz, $(C_8H_9.SO_3)_2Cu + 8H_2O$. Sehr grosse, hellblaue, tricline Prismen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft verwittern.

Das Zinksalz, $(C_8H_9.SO_3)_2Zn + 10H_2O$. Ebenfalls sehr gut krystallisirend, und zwar in langen, feinen, ziemlich leicht verwitternden Nadeln.

Paraxylolsulfinsäure, $C_8H_9.SO_2H$. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, viel schwerer in Wasser, woraus sie in flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 84—85°.

1, 2, 4 Orthoxylolsulfonsäure.

Beim Auflösen von Orthoxylol in Schwefelsäure bildet sich immer nur eine einzige Sulfonsäure. Schon bei der Darstellung der krystallisirten Säure selbst, oder eines ihrer ebenfalls prachtvoll krystallisirenden Salze bleibt darüber kein Zweifel. Es bilden sich in jedem Falle bis

[1]) Diese Berichte X, 1009.

zum letzten Tropfen der Lösungen dieselben Krystalle. Um die Stellung der Sulfongruppe zu ermitteln, wurde wieder das Kaliumsalz einerseits mit Cyankalium, andrerseits mit ameisensaurem Natrium geschmolzen. Sowohl die durch Salzsäure aus dem Nitril gewonnene, wie die aus der letzteren Schmelze erhaltene flüchtige Säure erwies sich als reine Paraxylylsäure. Sie wurde als solche erkannt an dem Schmelzpunkt (163°), ferner durch Vergleichung der Calciumsalze, endlich durch weitere Oxydation mittelst Kaliumpermanganats zu Xylidinsäure und Darstellung des xylidinsauren Zinks.

Die Orthoxylolsulfonsäure, $C_8H_9.SO_3H + 2H_2O$, übertrifft an Krystallisationsfähigkeit noch ihre Isomeren. Das Orthoxylol wird beim Schütteln mit dem gleichen Volumen mässig erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure leicht gelöst. Zieht diese Lösung aus der Luft Feuchtigkeit an, oder setzt man die gerade ausreichende Menge Wasser zu, so erstarrt das Ganze zu einer grossstrahligen, harten Krystallmasse. Aus etwas verdünnter, schwefelsäurehaltiger Lösung krystallisirt die wasserhaltige Sulfonsäure in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln oder in derberen, flachen Prismen mit dachförmig zugeschärften Enden. Man erhält diese Prismen leicht in einer Länge von 10—20 Cm.

Das Bariumsalz $(C_8H_9.SO_3)_2Ba + 2H_2O$,
das Natriumsalz $C_8H_9.SO_3Na + 5H_2O$,
das Orthoxylolsulfochlorid $C_8H_9.SO_2Cl$ (Schmpkt. 51—52°),
das Orthoxylolsulfamid $C_8H_9.SO_2NH_2$ (Schmpkt. 144°) und
die Orthoxylolsulfinsäure $C_8H_9.SO_2H$ (Schmpkt. 83°)

habe ich bereits bei Angabe der Darstellung des Orthoxylols aus Theeröl als ausnahmslos sehr schön krystallisirende Verbindungen beschrieben.

Xylenole.

Aus dem Gemenge der aus Theerxylol erhaltenen sulfonsauren Kaliumsalze wurde durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zuerst von Wroblewsky Xylenol gewonnen, und zwar als eine bei 214.2° siedende Flüssigkeit. Fast gleichzeitig stellte Wurtz auf demselben Wege zwei verschiedene Xylenole dar und beschrieb das erste als eine feste, bei 75° schmelzende, bei 213.5° siedende Substanz, das zweite als eine bei 211.5° siedende, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit.

Aus vermeintlich reinem Metaxylol ist dann in neuerer Zeit von Lako ein flüssiges Xylenol von dem Siedepunkt 206.5—208.5° dargestellt worden. Endlich glauben Armstrong und Gaskell durch Trennung zweier metaxylenolschwefelsaurer Bariumsalze ein festes und ein flüssiges Metaxylenol dargestellt zu haben und erklären das erstere für identisch mit dem von Wurtz erhaltenen festen Xylenol.

Ich bin jetzt von den einzelnen reinen, ihrer Constitution nach nunmehr bekannten Xylolsulfonsäuren ausgegangen, um die ihnen entsprechenden vier Xylenole zu erhalten.

Die Bereitungsweise war in allen Fällen dieselbe. Das betreffende Kaliumsalz wurde mit etwa der doppelten Menge Kaliumhydroxyd in einer grossen Silberschale über freier Flamme unter beständigem Umrühren geschmolzen, die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Natrium behandelt, um die immer in geringer Menge entstehenden Oxytoluylsäuren zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation aus dem Wasserbad von Aether befreit, worauf in höherer Temperatur das Xylenol seinerseits überdestillirt wurde.

Die Ausbeute war in allen Fällen eine sehr befriedigende. Temperaturmessungen oder sonstige besondre Vorsichtsmassregeln waren nicht erforderlich. Bei einigen Operationen wurde mehr als drei Viertel der theoretischen Ausbeute erhalten.

1, 3, 4 Metaxylenol.

Dieses Xylenol ist von denjenigen, welche den vier beschriebenen Sulfonsäuren entsprechen, das einzige flüssige.

Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von phenolartigem Geruch. Bei -20^0 ist es sehr dickflüssig, ohne aber selbst nach längerer Zeit zu erstarren. Es siedet ganz constant bei 211.5^0. (Barometerstand: 766 Mm. Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Siedepunktbestimmungen, ganz im Dampf.) Das spec. Gewicht fand ich bei $0^0 = 1.0362$.

Die Eigenschaften dieses reinen Metaxylenols stimmen also sehr genau mit denen des schon von Wurtz dargestellten flüssigen Xylenols überein, während Wroblewsky 214.2^0 und Lako $206.5-208.5^0$ als Siedepunkt angiebt.

Mit Alkohol und Aether ist das Xylenol in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser nur sehr wenig löslich.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne, rein blaue Färbung, die freilich wegen der grossen Verdünnung jener Lösung nicht sehr intensiv ist. In alkoholischer Lösung färbt sich das Xylenol mit Eisenchlorid prachtvoll dunkelgrün. Diese rein grüne Färbung geht durch reichlichen Wasserzusatz in Blau über, und umgekehrt wird die rein blaue Färbung der ersteren Lösung durch etwas Alkohol in eine nur schwach grünliche verwandelt.

Ich füge hinzu, dass die drei übrigen Xylenole mit Eisenoxydsalzen überhaupt keine auffallende Färbung geben.

Die Natriumverbindung des flüssigen Metaxylenols, $C_8 H_9 . ONa$, ist nicht nur in Wasser, sondern auch in concentrirter Natronlauge leicht löslich und unterscheidet sich dadurch von den später zu beschreibenden Isomeren.

Das Monobromxylenol, $C_8H_8Br.OH$, durch Bromirung in essigsaurer Lösung hergestellt, ist eine farblose, ölige, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit.

Das Dibromxylenol, $C_8H_7Br_2.OH$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch tropfenweise hinzugesetztes Wasser in langen, feinen, farblosen Nadeln ausgeschieden. Es schmilzt bei 73°.

Das Tribromxylenol, $C_8H_6Br_3.OH$, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, vollständig farblosen Nadeln, die bei 179° schmelzen.

Wird das flüssige Metaxylenol mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure geschüttelt, so bilden sich unter mässiger Selbsterwärmung zwei Sulfonsäuren. Nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Brei dieser in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden wasserfreien Säuren.

Nach Zusatz einer geeigneten Menge Wasser scheidet sich aus der wieder erkaltenden Lösung vorwiegend die eine der Sulfonsäuren in wasserhaltigen, rhombischen Blättern aus. Weit leichter indess, als auf diesem Wege, lassen sich die beiden Sulfonsäuren in Form ihrer Bariumsalze vollständig von einander trennen.

Das Bariumsalz, $(C_8H_8.OH.SO_3)_2Ba$, welches der ersten, in rhombischen Blättern sich ausscheidenden Xylenolsulfonsäure angehört, krystallisirt vor dem Bariumsalz der zweiten Sulfonsäure aus der wässrigen Lösung heraus. Es bildet rechtwinklige Blättchen oder derbere, rechtwinklige Tafeln, welche oft wie unregelmässig ausgebildete Würfel erscheinen. Das Salz ist wasserfrei. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heissem sehr viel leichter. Das entsprechende Kaliumsalz, ebenfalls wasserfrei, erhielt ich in schönen baumförmigen Gruppen farbloser Krystallblätter. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich.

Das Natriumsalz krystallisirt, ebenfalls ohne Krystallwasser, sehr schön in grossen Tafeln.

Das Bariumsalz der zweiten Sulfonsäure scheidet sich aus den Mutterlaugen des ersten während des Verdampfens als kaum krystallinische Kruste an der Oberfläche ab. Es besteht aus mikroskopischen Nadeln. Seine Löslichkeit nimmt in der Hitze viel weniger zu, als die des ersten Bariumsalzes.

Das Natriumsalz der zweiten Sulfonsäure, $C_8H_8.OH.SO_3Na + 4H_2O$, bildet beim Erkalten seiner concentrirten Lösung eine sehr grossblättrige Krystallmasse.

Essigsäure-Metaxylenol, $C_8H_9.O.C_2H_3O$, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von schwachem, nicht phenolartigem, sondern etwas an Bergamottöl erinnernden Geruch. Es siedet bei 226° (bei 760 Mm. Druck).

Der Metaxylenol-Methyläther, $C_8H_9.OCH_3$, ist ebenfalls eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die bei 192°

siedet und einen nur sehr schwachen, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch besitzt. Unter Abkühlung mit überschüssigem Brom behandelt giebt dieser Methyläther ein Tribromderivat, $C_8H_6Br_3 . OCH_3$, welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist und aus heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten in grossen, farblosen, flachen Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 120°.

1, 2, 3 Metaxylenol.

Das Kaliumsalz der zweiten Metaxylolsulfonsäure giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein festes Xylenol, welches mit dem ebenfalls festen Paraxylenol eine merkwürdig grosse Aehnlichkeit besitzt. Es schmilzt bei 74.5° und siedet, wie das flüssige Metaxylenol, bei 211—212°. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht es theilweise in Form von Oeltropfen über, die in der Vorlage sofort krystallinisch erstarren, theils krystallisirt es aus dem erkaltenden wässrigen Theil des Destillats in seidenglänzenden Krystallblättchen oder bei langsamer Ausscheidung in langen, flachen Nadeln heraus, da es von Wasser in der Wärme erheblich gelöst wird.

Mit überschüssigem Brom bildet das feste Metaxylenol das Tribromderivat, welches aus heissem Alkohol in langen, hellgelben, bei 175° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von deren Bariumsalzen nur eines deutlich krystallisirbar ist.

Bei der unerwartet grossen Schwierigkeit, das bei 95—96° schmelzende Metaxylolsulfamid in grossen Mengen und in vollständig reinem Zustande zu gewinnen, habe ich von dem festen Metaxylenol bisher nur verhältnissmässig geringe Quantitäten zur Untersuchung seiner Derivate verwenden können. Ich werde versuchen, das feste Metaxylenol auf einem andern Wege bequemer zu gewinnen, bevor ich über dasselbe eingehendere Mittheilung mache.

Paraxylenol.

Wird die kaltgehaltene Lösung der aus paraxylolschwefelsaurem Natron und Kaliumhydroxyd erhaltenen Schmelze allmälig mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich dies Xylenol sofort in fester, krystallinischer Form aus, so dass es direct abfiltrirt und auf porösen Thonplatten getrocknet werden kann. Um indess spurweise beigemengte Oxytoluylsäure zu entfernen, ist das Paraxylenol noch in ätherischer Lösung mit kohlensaurem Natrium zu behandeln und schliesslich zu destilliren.

Es geht ohne weitere Reinigung bis zum letzten Tropfen zwischen 211 und 213° über und erstarrt zu einer schön krystallinischen, phenolartig riechenden Masse.

Schon nahe über dem Schmelzpunkt verdampft das Paraxylenol lebhaft und sublimirt als eine aus sehr zarten Nadeln bestehende, lockre Krystallmasse. Mit Wasserdämpfen wird es ebenfalls sehr leicht verflüchtigt und scheidet sich zum Theil als ein nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrendes Oel, zum Theil während des völligen Erkaltens in grossen, flachen Nadeln aus dem Destillat aus.

In letzterer Form erhält man es am schönsten krystallisirt aus der mit etwas Alkohol versetzten, heissen, wässrigen Lösung.

Den Schmelzpunkt der reinen Krystalle fand ich bei 74.5°, den Siedepunkt bei 211.5° (Barometerstand 762 Mm.).

Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung nicht gefärbt.

Aus dem Gemisch der Xylenole, wie es aus rohem xylolschwefelsauren Salz erhalten wird, krystallisirt in starker Kälte das Paraxylenol fast vollständig heraus. Es ist dann zwar zunächst noch von Orthoxylenol und dem festen Metaxylenol begleitet; da aber wenigstens das erstere beim Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung grösstentheils in der Mutterlauge bleibt, so war das von Wurtz auf diese Weise dargestellte feste Xylenol jedenfalls nahezu reines Paraxylenol.

Paraxylenolnatrium, $C_8H_9 . ONa$, ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich. Es scheidet sich in grossen, schönen Krystallblättern aus, wenn man das Paraxylenol in heisser Natronlauge löst und die Lösung langsam erkalten lässt.

Monobromparaxylenol, $C_8H_8Br . OH$, durch Bromirung in Essigsäurelösung, Fällung durch Wasser und Krystallisation aus verdünntem Weingeist dargestellt, bildet eine lockre, farblose, aus langen, biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse. Es schmilzt bei 87°.

Tribromparaxylenol, $C_8H_6Br_3 . OH$, entsteht durch Zusatz von überschüssigem Brom zu abgekühltem Paraxylenol und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, intensiv goldgelben Nadeln, die bei 175° schmelzen.

Beim Auflösen des Paraxylenols in mässig erwärmter Schwefelsäure bildet sich nur eine einzige Sulfonsäure. Sie scheidet sich auf Zusatz von Wasser in krystallwasserhaltigen Blättern aus.

Paraxylenolsulfonsaures Barium, $(C_8H_8 . OH . SO_3)_2Ba$, erhält man beim Erkalten seiner concentrirten Lösung in mikroskopischen, zu sternförmigen oder grösseren warzenförmigen Gruppen vereinigten Nadeln. Es ist wasserfrei. Bei 115° beginnt es, sich zu zersetzen.

Das Natriumsalz, $C_8H_8 . OH . SO_3Na + 5 H_2O$, krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, rhombischen Tafeln mit einem spitzen Winkel von ungefähr 86.5°. An trockner Luft verwittert es schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Essigsäure-Paraxylenol, $C_8H_9 . OC_2H_3O$, bildet eine farblose, auch bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem, etwas an Bergamottöl erinnernden Geruch. Spec. Gew.: 1.0264 bei 15°. Siedep.: 237° (bei 768 Mm. Druck).

Paraxylenol-Methyläther, $C_8H_9 . OCH_3$, ist eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende, ölige Flüssigkeit von nur sehr schwachem, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch. Er siedet bei 194° (Barometerstand 772 Mm.).

1, 2, 4 Orthoxylenol.

Wird das aus völlig reinem orthoxylolschwefelsaurem Natrium gewonnene Orthoxylenol mit Wasserdämpfen destillirt, so erstarren die zunächst aus dem Destillat sich ausscheidenden öligen Tropfen bald, wenn auch langsamer als das Paraxylenol, zu einer weichen, krystallinischen Masse. Ein andrer Theil des Orthoxylenols krystallisirt beim vollständigen Erkalten aus der wässrigen Flüssigkeit in sehr langen Nadeln.

In compacten Krystallen erhält man das Orthoxylenol aus seiner Lösung in sehr verdünntem (8—10 procentigem) Weingeist.

Eine solche in mässiger Wärme gesättigte Lösung wird beim Abkühlen zunächst milchig getrübt, und es scheidet sich das Xylenol bald grösstentheils in Oeltropfen, die lange flüssig bleiben können, an der Oberfläche ab. Allmälig aber entstehen am Boden deutliche Krystalle, die zu erheblicher Grösse anwachsen können. Es sind rhombische Octaëder von gewöhnlich sehr vollständiger, wenn auch meistens unregelmässiger Ausbildung.

Ich habe sie von fasst einem Centimeter Durchmesser erhalten.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 61°, der Siedepunkt bei 225° (Barometerstand 757 Mm.).

Orthoxylenolnatrium, $C_8H_9 . ONa$, ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr grossen, flachen, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Tribromorthoxylenol, $C_8H_6Br_3 . OH$, krystallisirt aus heissem Alkohol in wollig verfilzten, feinen, schneeweissen Nadeln, die bei 169° schmelzen.

Mit Schwefelsäure giebt das Orthoxylenol nur eine einzige Sulfonsäure.

Das Bariumsalz, $(C_8H_8 . OH . SO_3)_2Ba$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erkalten der heissen Lösung oder beim langsamen Verdunsten scheidet es sich in harten, warzigen Krusten oder in einzelnen, halbkugeligen Warzen aus, welche aus mikroskopischen, rhombischen Blättchen bestehen.

Das Natriumsalz, $C_6H_3.OH.SO_3Na$, krystallisirt, ebenfalls wasserfrei, in sehr schönen, langen flachen Prismen oder, bei schnellerer Ausscheidung, in kleinen Krystallblättern, die dann meistens zu grossen, halbkugelförmigen Gruppen vereinigt sind.

Das Kupfersalz und das sehr leicht lösliche Zinksalz der Orthoxylenolschwefelsäure sind ebenfalls sehr gut krystallisirbar.

Mit Eisenchlorid geben die Salze aller beschriebenen Xylenolsulfonsäuren eine intensiv violettblaue Färbung.

Durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd werden alle Xylenole oxydirt. Es entstehen Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren, die sich durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen lassen. Ueber die Constitution und die Eigenschaften dieser Säuren werde ich binnen Kurzem berichten können.

---

4. Aug. Reuter: Ueber das Pseudocumenol und über die Constitution der Pseudocumolsulfonsäure, des Durols u. s. w.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Rostock.)

(Eingegangen am 29. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In genau derselben Weise, wie nach der vorhergehenden Mittheilung die verschiedenen Xylenole gewonnen wurden, habe ich aus dem Kaliumsalz der Pseudocumolsulfonsäure das entsprechende Hydroxylderivat, das Pseudocumenol, dargestellt.

Bei anhaltendem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tritt auch hier die Oxydation zunächst einer Methylgruppe des Phenols ein, so dass eine Oxyxylylsäure entsteht. Die Constitution dieser Oxysäure liess sich dadurch ermitteln, dass dieselbe zu einem der nunmehr ihrer Constitution nach bekannten Xylenole in Beziehung gesetzt wurde.

Aus der Pseudocumolsulfonsäure, über welche damit ebenfalls Aufschluss gegeben war, liess sich dann die entsprechende Trimethylmonocarbonsäure darstellen und mit der Cumylsäure aus Durol vergleichen, so dass auch auf die Constitution des letzteren weiter geschlossen werden konnte.

Das Pseudocumenol, $C_9H_{11}.OH$, lässt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigen und erstarrt grösstentheils schon im Kühlrohr zu einer weissen, krystallinischen, phenolartig riechenden Masse. Für sich nochmals destillirt, fällt es die Vorlage als lockere, aus feinen, biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse.

Es schmilzt, wie das Mesitol, bei 69°, siedet aber erst bei 240°. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt.

Monobrompseudocumenol, $C_9H_{10}Br.OH$, entsteht durch vorsichtiges Bromiren des Phenols in essigsaurer Lösung. Es krystallisirt

aus verdünntem Weingeist in langen, farblosen Nadeln, die schon bei 32° schmelzen und bei etwa 250° unter theilweiser Zersetzung sieden.

Dibrompseudocumenol, $C_9H_9Br_2.OH$, durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das kalt gehaltene Phenol erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, farblosen, harten Nadeln. Es schmilzt bei 149—150°.

Mit Schwefelsäure bildet das Pseudocumenol nur eine einzige Sulfonsäure.

Diese Pseudocumenolsäure, $C_9H_{10}.OH.SO_3H$, scheidet sich nach einiger Zeit aus der Lösung des Phenols in concentrirter Schwefelsäure in kleinen, glänzenden Krystallen aus, welche die Formen des Kupfersulfats zeigen. Wird der Zutritt von Feuchtigkeit nicht vermieden oder nachträglich vorsichtig etwas Wasser, am besten in Form kleiner Eisstückchen, zugesetzt, so entsteht ein Krystallbrei wasserhaltig krystallisirter Säure.

Die schwefelsäurefreie Sulfonsäure ist auffallend unbeständig. Sie zersetzt sich an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure und Pseudocumenol.

Von den allerdings etwas beständigeren, aber doch auch schon gegen 100° sich zersetzenden Salzen ist das Bariumsalz relativ schwer löslich.

Es bildet glänzende, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Blättchen. Kaliumsalz und Zinksalz krystallisiren in grösseren, länglichen Blättern. Das Kupfersalz wurde nur in undeutlich krystallinischen Warzen erhalten.

Wird das Pseudocumenol anhaltend mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze mit Aether und die ätherische Flüssigkeit dann mit Sodalösung geschüttelt, so nimmt die letztere erhebliche Mengen einer Oxyxylylsäure auf, welche in geringer Quantität auch schon bei der Darstellung des Pseudocumenols als Nebenprodukt entsteht.

Diese Oxyxylylsäure kann durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen sie sich allerdings nur sehr langsam verflüchtigt, völlig rein erhalten werden. Sie ist in siedendem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt sie in federförmig gruppirten Nadeln, oder, bei langsamer Ausscheidung, in compacten, anscheinend rhombischen, kleinen Prismen. In Alkohol und Aether löst sich die Säure sehr leicht.

Bei 160—170° beginnt sie sich merklich zu verflüchtigen und lässt sich durch sehr vorsichtiges Erhitzen zwischen Uhrgläsern vollständig sublimiren, wobei sie zu schönen, federförmigen Gruppen aneinandergereihte, mikroskopische Prismen bildet. Bei schnellem Erhitzen schmilzt sie bei 195°. Mit Eisenchlorid giebt die Säure eine intensiv

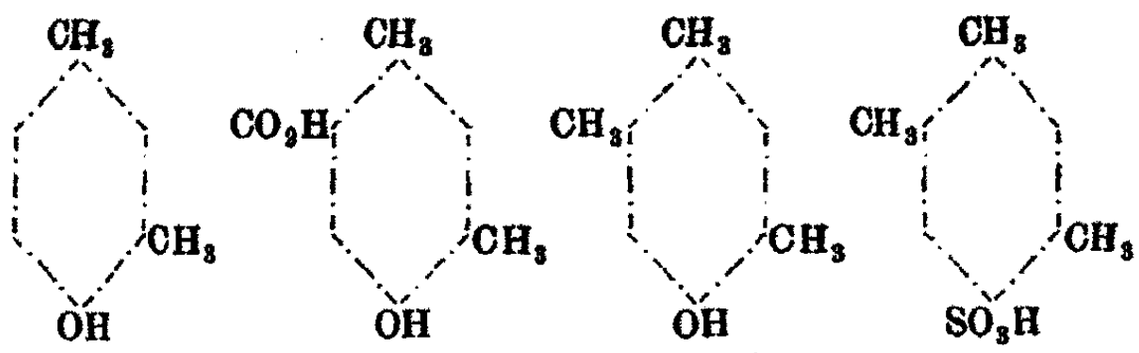
violette Färbung. Das Bariumsalz bildet wasserhaltig kleine, compacte Krystalle. Das Calciumsalz trocknet im Vacuum zu einer amorphen Masse ein.

Für die Gewinnung eines Xylenols wurde dieses Calciumsalz der Oxysäure mit überschüssigem Kalk destillirt.

Es resultirte eine ölige Flüssigkeit, die auch bei —20° nicht erstarrte, mit überschüssigem Brom ein bei 179° schmelzendes farbloses Bromderivat gab, sich mit Eisenchlorid in wässriger Lösung blau färbte, kurz sich durch ihre Eigenschaften und durch diejenigen ihrer Derivate unzweideutig als das flüssige Metaxylenol charakterisirte.

Für dieses Metaxylenol ist nach der vorhergehenden Mittheilung die Stellung 1, 3, 4 (= 1, 3, 6) ermittelt.

Hält man damit die Stellung 1, 3, 4 der Methylgruppen im Pseudocumol zusammen, so ergeben sich für die hier aufeinander bezogenen Verbindungen folgende Stellungen der Seitenketten:



Flüssiges Metaxylenol. Oxyxylylsäure. Pseudocumenol. Pseudocumolsulfonsäure.

Durch Schmelzen des pseudocumolsulfonsauren Kaliums mit Natriumformiat und Destillation der stark verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze wurde nun eine sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigende Säure erhalten, die entweder Cumylsäure (Durylsäure) oder ein Isomeres sein konnte.

Kaltes Wasser löste die Säure fast gar nicht, auch heisses nur sehr wenig, so dass deutliche Krystalle durch Abkühlung der heissen, wässrigen Lösung nicht erhalten werden konnten. Dagegen löste sich die Säure leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in Benzol. Aus Alkohol krystallisirte sie in compacten, harten, glänzenden Prismen, aus Benzol in langen Nadeln.

Der Schmelzpunkt lag bei 149°. In höherer Temperatur sublimirte die Säure in langen, sehr feinen Nadeln.

Nach dieser Uebereinstimmung der Eigenschaften ist an der Identität der aus Pseudocumolsulfonsäure erhaltenen Säure mit der aus Durol dargestellten Cumylsäure nicht zu zweifeln, und es folgt daraus, dass im Durol die vier Methylgruppen die Stellung 1, 2, 4, 6 (=1, 2, 4, 5) einnehmen, d. h. es ist hiermit diejenige Formel des Durols (und des

Dibromparaxylols) als die richtige bewiesen, welcher Jannasch[1]) aus Wahrscheinlichkeitsgründen bereits vor der zweiten bisher noch möglichen den Vorzug gab.

---

5. J. Radloff: Ueber einige Derivate der Pseudocumolsulfonsäure.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Rostock.)

(Eingegangen am 29. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von der Pseudocumolsulfonsäure, über deren Constitution in der vorhergehenden Mittheilung Aufschluss gegeben ist, habe ich die nachfolgend beschriebenen Derivate dargestellt:

Pseudocumolsulfochlorid, $C_9H_{11}.SO_2Cl$, krystallisirt beim Verdunsten der trockenen, ätherischen Lösung in sehr grossen, wasserhellen, monoklinen Prismen. Es schmilzt bei 61°.

Pseudocumolsulfinsäure, $C_9H_{11}.SO_2H$, wurde nach dem Verfahren von Otto und Schiller aus dem reinen Chlorid gewonnen. Sie scheidet sich beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung wasserfrei in schönen, langen Nadeln aus, die bei 98° schmelzen.

Die ganz reine und trockne Säure oxydirt sich an der Luft nicht.

Ihr Natriumsalz, $C_9H_{11}.SO_2Na$, krystallisirt in leicht löslichen, rechtwinkligen Täfelchen.

Das Ammoniaksalz ist äusserst leicht löslich und nur undeutlich krystallisirbar.

Das Bariumsalz, $(C_9H_{11}.SO_2)_2Ba$, bildet dünne, rhombische Tafeln, die sich bei 7° in 20 Theilen Wasser lösen.

Das Silbersalz, $C_9H_{11}.SO_2Ag$, ist schwer löslich; es wird durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat in kleinen, rechtwinkligen Blättchen erhalten.

Pseudocumolsulfhydrat, $C_9H_{11}.SH$, konnte nur nach der letzten der von Otto[2]) beschriebenen Methoden dargestellt werden. Es scheidet sich aus dem wässerigen Destillat in Flocken aus, welche, aus Alkohol krystallisirt, rechtwinklige Blättchen geben. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Mit Bleiacetat giebt das Sulfhydrat einen gelben, mit Silbernitrat einen rothgelben Niederschlag. Beide sind in Wasser und in Alkohol unlöslich.

Die durch Fällung mit Quecksilberchlorid erhaltene Quecksilberverbindung $(C_9H_{11}S)_2Hg$ ist unlöslich in Wasser, aber löslich in heissem Alkohol, woraus sie in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Pseudocumoldisulfid, $(C_9H_{11})_2S_2$. Zu seiner Darstellung musste das Sulfhydrat mit der theoretisch erforderlichen Menge der Sulfinsäure in concentrirter, alkoholischer Lösung stundenlang auf

---

[1]) Diese Berichte X, 1355.

[2]) Ibid. X, 989.

140° erhitzt werden, worauf das Disulfid sich schon beim Erkalten zum Theil in kleinen Krystallen ausschied. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung wurde bei 115° gefunden.

---

6. Alex. Naumann: Ueber Dampfspannungen einiger chemischen Verbindungen und deren Bestimmung.

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

Die Destillation mit Wasser nicht mischbarer Körper durch eingeleiteten Wasserdampf liess mich [1]) die Regelmässigkeit erkennen, dass die Anzahl der übergehenden Moleküle beider Gemengtheile sich verhält wie ihre Dampfspannungen bei der Siedetemperatur. Für einige der untersuchten Körper lagen noch keine Dampfspannungsbestimmungen vor. Soweit die Aufsuchung einer Beziehung zwischen den Mengen der überdestillirenden Gemengtheile und ihren Dampfspannungen solche erforderte habe ich dieselben ausgeführt. Zunächst bediente ich mich dabei des Hofmann'schen Apparats. Die vorgenommenen Destillationen selbst geben aber unter Umständen zwei weitere ganz verschiedene Mittel zur Bestimmung der Dampfspannung an die Hand.

Das eine Verfahren der Dampfspannungsbestimmung gründet sich auf die Voraussetzung, dass die Spannkraft des Dampfgemenges gleich ist der Summe der Spannkräfte der Dampfgemengtheile für sich. Wird die Siedetemperatur t im Dampfgemenge genau gemessen und corrigirt, wie ich dies im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen gethan habe, ist ferner b der corrigirte beobachtete Barometerstand und p die aus Regnault's [2]) Bestimmungen zu ersehende Wasserdampfspannung bei der Siedetemperatur t, so ergiebt sich einfach die Dampfspannung P des anderen mit dem Wasserdampf destillirenden Gemengtheils. Es ist nämlich dann

$$P = b - p \qquad (I)$$

Das andere weitere Verfahren der Dampfspannungsbestimmung setzt die Kenntniss des Molekulargewichts der betreffenden Substanz voraus und beruht auf dem eingangs ausgesprochenen Gesetz. Nach demselben ist

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P},$$

worin g und G die überdestillirten Gewichtsmengen, m und M die

[1]) Diese Berichte X, 1421, 1819, 2014 und 2099.
[2]) Mémoires de l'académie 1847, XXI, 624 bis 688.

Molekulargewichte, p und P die Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der Siedetemperatur t bezeichnen. Sonach ist die gesuchte Dampfspannung

$$P = \frac{m\,G\,p}{M\,g} \qquad \text{(II)}.$$

Diese Methode giebt noch Dampfspannungswerthe, die bei directer Beobachtung kaum mehr zu messen wären. Ihre Genauigkeit erhellt aus den folgenden Ergebnissen von drei mit Anthrachinon ausgeführten Destillationsversuchen. Bei denselben betrug die Siedetemperatur im Mittel 99.7° und es gingen auf je 100 Gr. Wasser über an Anthrachinon 0.23 Gr., 0.13 Gr., 0.20 Gr., im Mittel 0.20 Gr., in Folge einer Dampfspannung P, die nach Gleichung II (da bei 99.7° die Wasserdampfspannung p = 751.87 Mm. beträgt, das Molekulargewicht des Wassers m = 18, des Anthrachinons M = 208 ist) sich berechnet zu 0.15 Mm., 0.12 Mm., 0.13 Mm., im Mittel zu 0.13 Mm.

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die gefundenen Dampfspannungen P für die beigeschriebenen Körper, und zwar je nach dem den aufgeführten Werthen zu Grunde liegenden der vorerwähnten Bestimmungsverfahren unter Vacuum, unter b — p und unter $\frac{m\,G\,p}{M\,g}$. Die letzte Columne enthält die Werthe, welche benutzt wurden für die Berechnung der letzten Columne der im vorigen Heft mitgetheilten Tabelle [1]).

Verbindung	Temperatur	Vacuum Mm.	b — p Mm.	$\frac{m\,G\,p}{M\,g}$ Mm.	benutzt Mm.
Toluol	84.3°	333	—		—
	84	—	336	331	330
	78	279	—	—	—
	15	31.5	—	—	—
Nitrobenzol	99	21	19.8	19.4	21
	12	0.5	—	—	—
Aethylbenzoat	99.9	16.5	—	—	—
	99.1	—	15.2	15.9	16
	77.5	10.5	—	—	—
	12	0.5	—	—	—
Naphtalin	100	20.5	—	—	—
	98.8	—	22	18.7	20
Anthrachinon	99.7	—	—	0.13	—

Die Vacuum-Temperatur von 84.3° wurde durch das Dampfgemenge von Toluol und Wasser, wie es sich beim Durchleiten von Wasserdampf durch Toluol entwickelt, hergestellt und an einem im Mantel des Hofmann'schen Apparats befindlichen Thermometer abgelesen. Die anderen Vacuum-Temperaturen sind solche des Wasser-

[1]) Diese Berichte X, 2100.

dampfs, des Alkoholdampfs und der Luft. Alle für die Columnen $b - p$ und $\frac{mGp}{Mg}$ geltenden Temperaturen sind gemäss den vorangegangenen Ausführungen die Siedetemperaturen im Dampfgemenge von Wasser und der beigeschriebenen Verbindung.

Giessen, 13. December 1877.

---

7. H. Limpricht: Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und quantitative Bestimmung der Nitrogruppe.

(Eingegangen am 23. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn ich nicht irre, geschah es auf Beilsteins[1]) Empfehlung, dass zur Reduction der Nitroverbindungen Zinn und Salzsäure allgemeiner in Anwendung kamen und, wenigstens bei Arbeiten im Laboratorium, die übrigen Reductionsmittel ziemlich in den Hintergrund drängten. Noch glatter geht die Reaction aber vor sich, wenn man, statt wie Beilstein vorschreibt, granulirtes Zinn und Salzsäure auf die Nitroverbindung einwirken zu lassen, sie mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür behandelt.

Diese Beobachtung wurde von Spiegelberg gemacht, als er eine bei anderer Gelegenheit zu besprechende Nitroverbindung nicht mit Zinn und Salzsäure, wohl aber mit saurer Zinnchlorürlösung in die gesuchte Amidoverbindung überführen konnte. Seitdem wird hier immer Zinnchlorürlösung statt Zinn und Salzsäure zu den Reductionen benutzt und zwar mit dem allerbesten Erfolge.

Zu der klaren sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 Gr. Zinn im Liter enthält, wird die zu reducirende Nitroverbindung gesetzt. In der Regel tritt schon, ohne dass man nöthig hat, zu erwärmen, beim Umschütteln die Reaction ein, die bei Anwendung einigermaassen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Ueberschäumen der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaction vor sich geht, legte den Gedanken nahe, sie zur quantitativen Bestimmung der Gruppe NO_2 in den organischen Verbindungen anzuwenden und ich veranlasste Hrn. Heinzelmann und später Hrn. Altmann einige Versuche in dieser Richtung auszuführen, die ich im Folgenden mittheilen werde.

Wird eine gewogene Menge einer organischen Nitroverbindung mit einem bestimmten Vol. Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von NO_2 in NH_2 nach der Gleichung

$$NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O$$

und aus der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch

[1]) Ann. d. Chemie, 130, 242.

Titriren leicht und scharf zu bestimmen ist, lässt sich dann der Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung berechnen. Zum Titriren der Zinnchlorürlösung wurde in der Regel nach Jenssens[1]) Vorschrift Jodlösung, zuweilen auch Chamäleon[2]) angewandt.

Die zu den Bestimmungen erforderlichen Lösungen sind:

1) Zinnchlorürlösung. Etwa 150 Gr. Zinn löst man in concentrirter Salzsäure auf, giesst die Lösung klar ab vom Bodensatz und verdünnt sie nach Zusatz von etwa 50 Cc. concentrirter Salzsäure zu 1 Liter.

2) Sodalösung. 180 Gr. wasserfreie Soda und 240 Gr. Seignettesalz löst man zu 1 Liter. Jenssen giebt auf 3 Thle. Soda nur ein 1 Thl. Seignettesalz an, doch gelang es mit einer im zuerst angegebenen Verhältniss bereiteten Lösung bei weitem besser, eine klare, alkalisch reagirende Zinnlösung zu erzielen.

3) Stärkekleister. Derselbe muss verdünnt und filtrirt sein.

4) Jodlösung. 127 Gr. Jod werden mit Anwendung von Jodkalium zu 1 Liter gelöst. Von dieser $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung entspricht

$$1 \text{ Cc.} = 0.0059 \text{ Gr. Sn} = 0.0007666 \text{ Gr. } NO_2.$$

5) Chamäleonlösung. Der Titer wurde vor ihrem Gebrauche mit einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt festgestellt. Ueber ihre Anwendung zum Titriren des Zinnchlorürs ist Rieth (l. c.) nachzusehen.

Da die Zinnchlorürlösung ihren Titer ändert, muss derselbe vor Ausführung der Analysen jedesmal mittelst der Jod- oder Chamäleonlösung wieder festgestellt werden.

Von der zu analysirenden Nitroverbindung werden ca. 0,2 Gr. abgewogen und in einem 100 Cc.-Fläschchen mit 10 Cc. der Zinnchlorürlösung übergossen und einige Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das 100 Cc.-Fläschchen bis zur Marke mit Wasser und hebt nach dem Umschütteln von der so verdünnten Lösung zur Ausführung der Analyse 10 Cc. mit einer Pipette heraus. Diese werden in einem Becherglas mit etwas Wasser verdünnt, dann mit der Sodalösung bis zur vollständigen Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlags vermischt und nach Zusatz von etwas Stärkelösung bis zum Eintreten der blauen Färbung mit der $\frac{1}{10}$ Jodlösung aus einer Bürette versetzt. Oder die 10 Cc. werden mit einer Eisenchloridlösung gekocht und das gebildete Eisenchlorür mit der Chamäleonlösung bestimmt.

Die Berechnung des Gehaltes an NO_2 in der analysirten Substanz lässt sich jetzt leicht ausführen:

1) Beim Feststellen des Titers der Zinnchlorürlösung wurde gefunden, dass 1 Cc. derselben a Cc. $\frac{1}{10}$ Jodlösung gebraucht.

---

[1]) Journal f pr. Ch. 78, 193. Auch Rieth, Volumetrie, S. 291.
[2]) Rieth, Volumetrie, S. 290.

2) Zum Titriren des bei der Reduction der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorürs wurden für 10 Cc. (der auf 100 Cc. verdünnten) Lösung b Cc. $\frac{1}{10}$ Jodlösung gebraucht.

3) Die Differenz a — b multiplicirt mit 0.007666 giebt den Gehalt an NO_2 in der angewandten Menge der Substanz.

Beispiel:

Metanitrosulfobenzolsaures Natrium, $C_6H_4.NO_2.SO_3Na$.

Angewandte Substanz = 0.174 Gr. 1 Cc. der Zinnchlorürlösung verbraucht 18.6 Cc. $\frac{1}{10}$ Jodlösung,

also a = 18.6.

Nach der Reduction wurden für 1 Cc. der Zinnchlorürlösung nur noch 14 Cc. $\frac{1}{10}$ Jodlösung verbraucht,

also b = 14.

Mithin sind (a — b) 0,007666 = 4.6 (0.007666) = 0.03526 Gr. NO_2 in den 0.174 Gr. der Substanz.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	20.44	20.26.

Versuche von Hrn. Heinzelmann ausgeführt.

Orthonitrosulfobenzolsaures Kalium, $C_6H_4.NO_2.SO_3K$.

0.1964 Gr. lieferten 0.03755 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	17.09	17.12.

Metanitrosulfobenzolsaures Natrium, $C_6H_4.NO_2.SO_3Na$.

0.1942 Gr. lieferten 0.03985 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	20.44	20.53.

Paranitrosulfobenzolsaures Ammonium,
$C_6H_4.NO_2.SO_3NH_4$.

0.2782 Gr. lieferten 0.05672 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	20.9	20.38.

Orthonitrobenzoësäure, $C_6H_4.NO_2.CO_2H$.

0.1602 Gr. lieferten 0.04369 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	27.54	27.27.

Metanitrobenzoësäure, $C_6H_4.NO_2.CO_2H$.

0.1858 Gr. lieferten 0.05059 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	27.54	27.23.

Metanitrobenzoësaures Barium, $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba$.

0.1560 Gr. lieferten 0.03066 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	19.61	19.65.

Versuche von Hrn. Altmann ausgeführt.

Metanitrosulfobenzoësaures Natrium, $C_6H_4.NO_2.SO_3Na$.

0.174 Gr. lieferten 0.03526 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	20.44	20.26.

Nitrobrombenzoësäure, $C_6H_3.NO_2.Br.CO_2H$.

Bei dem ersten Versuch wurden 2 pCt. NO_2 zuviel gefunden. Da dieses möglicherweise dadurch herbeigeführt worden war, dass das Zinnchlorür auch auf das Brom eingewirkt hatte, wurde bei einem zweiten Versuche die Nitrobrombenzoësäure mit dem Zinnchlorür nur bis zum anfangenden Kochen erwärmt.

0.1665 Gr. lieferten 0.030664 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	18.69	18.42.

Dinitrosulfobenzolsaures Barium, $[C_6H_3.(NO_2)_2.SO_3]_2Ba$.

Das Barium wurde zuerst mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat zur Bestimmung von NO_2 angewandt. Bei einem ersten Versuch wurden 3 pCt. NO_2 zu wenig gefunden, wahrscheinlich war die Reduction nicht vollständig gewesen, denn als bei einem zweiten Versuche 3 Minuten mit der Zinnchlorürlösung gekocht wurde, fielen die Resultate befriedigend aus.

0.1142 Gr. lieferten 0.03296 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	29.1	28.8.

Bei einer isomeren Dinitrosulfobenzolsäure konnte die Bestimmung nicht ausgeführt werden, weil sich die Lösung beim Erwärmen mit dem Zinnchlorür so dunkel färbte, dass beim Titriren weder die Farbe der Jodstärke noch des Chamäleons sicher erkannt werden konnte.

Nitrosulfotoluolsaures Kalium, $C_6H_3.NO_2.CH_3.SO_3K$.

0.0878 Gr. lieferten 0.01533 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	17.8	17.5.

Metanitrosulfobenzolamid, $C_6H_4.NO_2.SO_2NH_2$.

Bei den ersten Analysen wurde zu wenig NO_2 gefunden, was der Verflüchtigung eines Theils der Substanz beim Kochen mit dem Zinnchlorür zugeschrieben wurde. Bei einem zweiten Versuche wurde

deshalb das Kölbchen mit einem Korke verschlossen und im Wasserbade erwärmt.

0.281 Gr. lieferten 0.06247 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	22.77	22.23.

Das nicht zur Reduction verbrauchte Zinnchlorür wurde in einem anderen Theile der Lösung mit Chamäleon bestimmt.

0.281 Gr. lieferten 0.06314 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	22.77	22.47.

Orthonitrophenol (Schmpkt. 45°), $C_6H_4.OH.NO_2$.

Wegen der Flüchtigkeit der Verbindung wurde wieder im verschlossenen Kölbchen erwärmt und da bei Anwendung der Jodlösung das Ende der Reaction an dem Auftreten der blauen Jodstärke nicht genau genug erkannt werden konnte, mit Chamäleon titrirt.

0.121 Gr. lieferten 0.03986 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	33.09	32.94.

Metadinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$.

Die Analyse wurde wie die vorige ausgeführt.

0.223 Gr. lieferten 0.12188 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	54.76	54.66.

Nitrobromsulfobenzolsaures Kalium, $C_6H.NO_2.Br_2.SO_3K$.

Es wurde mit Chamäleon titrirt.

0.254 Gr. lieferten 0.02376 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	9,62	9,32.

Nitrodibromsulfobenzolsaures Ammonium,
$C_6H_2.NO_2.Br_2.SO_3NH_4$.

0.2727 Gr. mit Jodlösung titrirt lieferte 0.03334 Gr. NO_2
- - - Chamäleon - - 0.03296 - -

	Berechnet.	Gefunden.	
NO_2	12.17	12.23	12.08.

Nicht alle zu den Analysen herangezogenen Verbindungen lieferten so gute Zahlen wie die hier angeführten, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Fehlerquellen bei Wiederholungen gefunden werden. — Hr. Altmann ist mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und ich hoffe, dass das Verfahren auch zur Analyse der technisch wichtigen Nitroverbindungen sich wird anwenden lassen.

Greifswald, 22. December 1877.

8. H. Limpricht: Quantitative Bestimmung der NO_2 in Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In vorstehender Abhandlung berichtete ich über Versuche, welche von Heinzelmann und Altmann zur quantitativen Bestimmung von NO_2 mittelst Zinnchlorür ausgeführt worden waren. Die in den meisten Fällen befriedigenden Resultate bewiesen die Brauchbarkeit dieser Methode und ich bin überzeugt, dass sie nicht nur bei wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch in der Technik Anwendung finden wird.

Bei flüchtigen Nitroverbindungen war das Verfahren — Erhitzen mit Zinnchlorür in einem verkorkten Kolben — noch mit einigen Unbequemlichkeiten verbunden, die ich auf folgende Weise gehoben habe. Die zu analysirende Substanz wird in einem Röhrchen von etwa 8 Mm. Weite und 3 Cm. Länge, das an einem Ende zugeblasen und am andern mit einem Kork verschlossen ist, abgewogen. Dieses Röhrchen wird darauf nach Entfernung des Korks in ein anderes von 13—15 Mm. Weite und ca. 20 Cm. Länge, das ebenfalls an einem Ende zugeblasen ist, hineinfallen gelassen. Nachdem noch 10 Cc. der titrirten Zinnchlorürlösung aus einer Pipette hinzugelassen sind, wird vor der Lampe das offene Ende des grösseren Rohrs zugeschmolzen. Da es später kaum einen Druck auszuhalten hat, kann es aus dünnem, leicht schmelzbarem Glase bestehen, so dass das Zuschmelzen ohne Schwierigkeiten sich ausführen lässt. — Man erhitzt das Rohr in einem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, um die in dem leeren Theil des Rohrs sich absetzende Nitroverbindung mit dem Zinnchlorür in Berührung zu bringen. Nach beendigter Reduction lässt man das Rohr erkalten, öffnet das eine Ende, bringt den Inhalt ohne Verlust in ein 100 Cc.-Fläschchen und füllt mit dem Wasser, mit welchem das Rohr ausgespült wird, das Fläschchen bis zur Marke. Von diesen 100 Cc. werden nach dem Umschütteln mit einer Pipette 10 Cc. herausgenommen und in ihnen, wie ich früher beschrieben habe, das Zinnchlorür bestimmt.

Das Erhitzen der zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade bedarf natürlich keiner Beaufsichtigung und man ist dadurch in den Stand gesetzt, mehrere Analysen gleichzeitig — an einem Tage gewiss ein Dutzend — auszuführen.

Bei den folgenden Analysen wurde dieses modificirte Verfahren angewandt.

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$. Es war rohes, von Kahlbaum bezogenes Nitrobenzol.

1) 0.232 Gr. lieferten 0.08355 Gr. NO_2.

Das Nitrobenzol wurde rectificirt und das zwischen 205—210° Uebergehende analysirt.

2) 0.3742 Gr. lieferten 0.13568 Gr. NO_2.

Es wurde nochmals rectificirt und das zwischen 205—208° Siedende zur Analyse genommen.

3) 0.293 Gr. lieferten 0.10885 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
NO_2	37.4	36.0	36.3	37.2.

Paranitrotoluol, $C_7H_7(NO_2)$. Gute Krystalle.

0.1495 Gr. lieferten 0.04983 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	33.5	33.4.

Metanitranilin, $C_6H_4 . NO_2 . NH_2$.

0.1507 Gr. lieferten 0.04983 Gr. NO_2.

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	33.3	33.1.

Eine Azosulfobenzolsäure, welche hier von Mahrenholtz untersucht wird, verwandelt sich bei Behandlung mit Zinnchlorür in Hydrazosulfobenzolsäure. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs lässt sich daher durch Bestimmung des verbrauchten Zinnchlorürs nach derselben Methode bestimmen. Es wurde das Natriumsalz der Azosulfobenzolsäure einmal mit der sauren Zinnchlorürlösung und das zweitemal mit der Zinnchlorürlösung, nachdem sie mit der Seignettesalz-Sodalösung bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen Niederschlags versetzt war, mehrere Stunden auf 100° erhitzt. — Bei Anwendung der sauren und alkalischen Lösung wurden nur 2H aufgenommen.

Aus der Gleichung:

$$C_{12}H_8N_2(SO_3Na)_2 + SnCl_2 + 2HCl = C_{12}H_{10}N_2(SO_3Na)_2 + SnCl_4$$

berechnet sich, dass 100 Thl. Natriumsalz 30,5 Zinn aus dem Chlorür in das Chlorid verwandeln, oder 0.518 H aufnehmen.

Saure Zinnlösung.

1) 0.878 Gr. Natriumsalz brauchten 0.2655 Gr. Sn.

Alkalische Zinnlösung.

2) 1.150 Gr. Natriumsalz brauchten 0.3481 Gr. Sn.

	Berechnet.	Gefunden.	
Zinn	30.5	30.2	30.2
Wasserstoff	0.518	0.512	0.512.

Die Bestimmung geringer Differenzen im Wasserstoffgehalt bei Verbindungen mit hohem Molekulargewicht durch die Elementaranalyse leidet an dem Uebelstand, dass diese Differenzen häufig in dem Be-

reich der unvermeidlichen Versuchsfehler liegen. Gestattet es aber die Natur der Verbindung mit Zinnchlorür die Quantität des hinzutretenden Wasserstoffs zu ermitteln, so kann dieses, wie vorstehende Analyse zeigt, mit der grössten Genauigkeit geschehen.

Greifswald, den 8. Januar 1878.

---

9. Alb. Fitz: Ueber Schizomyceten-Gährungen III.

Mit einer Tafel.

(Mittheilung aus dem chem. Institut d. Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 26. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachträge zur Mittheilung II[1]).

1) Normalbutylalkohol. J. Pierre und E. Puchot[2]) fanden, dass der bei 108° C. siedende Isobutylalkohol, mit Wasser gemengt, constant bei 90.5° C. siedet; die Volumina Wasser zu Isobutylalkohol im Destillat verhalten sich wie 1:5. Bei dem normalen Butylalkohol war Aehnliches zu erwarten; in der That ergab der Versuch, dass der bei 117° siedende normale Butylalkohol, mit Wasser gemengt, constant bei 93° C. siedet. Um das Verhältniss von Wasser zu Normalbutylalkohol im Destillat zu bestimmen, wurde ein gemessenes Volumen Destillat zur vollständigen Abscheidung des Butylalkohols mit Potasche bis zur Sättigung versetzt und das Volumen des Butylalkohols gemessen; es ergaben sich die Volumina Wasser zu Normalbutylalkohol annähernd wie 1 zu 2.

2) Flüchtige Säure der Glyceringährung. Um zu sehen, ob bei der Glyceringährung auch Essigsäure auftritt, wurde eine grössere Menge flüchtiger Säure darauf untersucht. 130 Gr. wasserfreies Kalksalz, gewonnen aus 900 Gr. Glycerin, wurden mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, die abgeschiedene ölförmige Säure abgehoben, die rückständige Chlorcalciumlösung, in welcher etwa vorhandene Essigsäure zu suchen war, mit einer angemessenen Menge Wasser versetzt und destillirt. Die abdestillirte Säure wurde in das Kalksalz übergeführt und fraktionirt mit Silberlösung gefällt. Die umkrystallisirten Silbersalze gaben folgende Zahlen:

1) 55.9 pCt. Ag.	4) 61.5 pCt. Ag.
2) 56.6 - -	5) 62.0 - -
3) 57.3 - -	6) 63.8 - -

Buttersaures Silber verlangt 55.4, essigsaures 64.7.

Das Auftreten einer geringen Menge von Essigsäure ist somit nachgewiesen.

---

[1]) Diese Berichte X, 276.
[2]) C. r. t. 78, p. 599.

3) Störungen der Glyceringährung. Der Butylalkohol liefernde Schizomycet der Glyceringährung zeigt grosse Neigung, in Dauersporen überzugehen, und zwar ist es nicht immer, wie bei dem in der Mittheilung II beschriebenen Versuch, die Anhäufung des Butylalkohols, die ihn dazu veranlasst, sondern manchmal eine andere, vorläufig unbekannte Ursache; in diesem Falle vermehrt er sich zwar in den ersten Tagen rapid, geht aber schon am 4ten oder 5ten Tage in Dauersporen über; gleichzeitig hört die Gährung auf.

In seteneren Fällen tritt gleich im Anfang ein Schizomycet auf, der die Schwefelsäure der zugesetzten Salze zu SH_2 reducirt[1]); eine Gährung kommt dann überhaupt nicht zu Stande. Zuweilen tritt dieser SH_2-Schizomycet erst gegen das Ende der Gährung auf. Dem SH_2-Geruch ist alsdann ein Mercaptan-Geruch beigemengt.

In einem einzigen Falle trat, nachdem in den ersten 8 Tagen die Gährung trefflich verlaufen war, Stillstand derselben und zugleich ein scheusslicher, unerträglicher Fäulnissgestank auf[2]). Beim Abdestilliren des Butylalkohols ging der stinkende Körper mit über; durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Destillation konnte der Butylalkohol davon befreit werden.

All' diesen Störungen wird vorgebeugt durch Anwendung eines möglichst reinen Aussaatmaterials und nöthigenfalls durch Kochen der Flüssigkeit vor der Aussaat.

4) Flüchtige Säure der Mannitgährung. Einige Gr. Kalksalz wurden mit Silberlösung fraktionirt gefällt. Die Silberbestimmungen ergaben:

1) 54.7	4) 55.3
2) 54.9	5) 57.6
6) 55.2.	

Die Säure besteht somit aus Buttersäure mit einer kleinen Beimengung von Capronsäure und Essigsäure.

5) Nichtflüchtige Säure der Mannitgährung. Ausser Bernsteinsäure wurde aus 900 Gr. Mannit 7.8 Gr. krystallisirtes Zinksalz einer syrupförmigen Säure erhalten. Das Zinksalz gab:

H_2O	Zn-Gehalt des H_2O-freien Salzes
18,3 pCt.	26,8 pCt.

Milchsaures Zink verlangt 18.2 pCt. H_2O, das wasserfreie Salz 26.7 pCt. Zn.

Die syrupförmige Säure ist somit gewöhnliche Milchsäure; sie verdankt ihre Entstehung vermuthlich einer Nebengährung durch ein anderes Ferment.

---

[1]) Vgl. die interessanten Mittheilungen von Cohn über SH_2 erzeugende Beggiatoen; dessen Beiträge zur Biologie der Pflanzen, Bd. I, Heft 3, S. 173 ff., sowie die daselbst citirte Literatur.

[2]) Als N-haltiger Nährstoff war schwefelsaures Ammoniak genommen worden.

6) Stärke. Das alkoholische Destillat reagirt sauer[1]); um zu sehen, wie viel flüchtige Säure übergegangen war, wurde dieselbe an Kalk gebunden und das Kalksalz bei 100° getrocknet; dasselbe wog nur 0.3 Gr. (von 500 Gr. Stärke).

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die rückständige Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft, mit der nach der Menge des verschwundenen kohlensauren Kalkes berechneten Menge ClH versetzt und die flüchtige Säure mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt. Das Destillat wurde in Portionen von je 1 Liter aufgefangen, die Säure in das Kalksalz übergeführt und dieses bei 100° getrocknet. Der erste Liter Destillat gab 192 Gr. Kalksalz, der sechste Liter 0.7 Gr. Zusammen wurden erhalten 270.2 Gr. Kalksalz.

Einige Gr. des ersten Kalksalzes wurden fraktionirt mit Silberlösung gefällt.

1) 55.2 pCt. Ag.	5) 55.4 pCt. Ag.
3) 55.3 - -	7) 55.5 - -

Die Säure des ersten Destillates besteht somit aus reiner Buttersäure.

Aus einer Portion Kalksalz des zweiten Destillates wurden 10 Silbersalze dargestellt, von denen 3 analysirt wurden.

1) 55.7 pCt. Ag.
6) 61.6 - -
10) 63.5 - -

Die Säure des zweiten Liters Destillat besteht somit aus einem Gemenge von Buttersäure und Essigsäure.

Von 8 Silbersalzen des dritten Liters gaben:

1) 64.3
5) 64.3
8) 64.2.

Die Säure besteht somit aus Essigsäure.

Aus den Zahlen geht hervor, dass beim Destilliren eines wässerigen Gemenges von Essigsäure und Buttersäure zuerst Buttersäure, zuletzt Essigsäure übergeht[2]).

100 lufttrockne Stärke lieferten etwa 35 Buttersäure und 9 Essigsäure. Die Stärkegährung ist somit eine empfehlenswerthe Methode zur Darstellung von Buttersäure.

Nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säure wurde die rückständige Flüssigkeit abgedampft, filtrirt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb Bernsteinsäure; sie schmolz bei 182° C. und gab mit Eisenchlorid die bekannte Reaction. Aus 500 Gr. Stärke wurde erhalten 0.71 Gr.

---

[1]) Ebenso das alkoholische Destillat von der Mannit- und Dextringährung; das der Glyceringährung dagegen reagirte stets alkalisch.

[2]) Vgl. auch Butlerow, d. Ber. IV, S. 392 und Schorlemmer, Ann. Chem. Ph. 188, S. 252 und 253.

Bernsteinsäure. Ausser Bernsteinsäure wurde eine unbedeutende Menge syrupförmiger Säure erhalten; es konnte keine, zur Analyse hinreichende Menge krystallisirtes Zinksalz daraus gewonnen werden.

7) Inulin. Inulin vergährt ebenso leicht wie Stärke; ich begnügte mich, die Bildung von Alkohol und flüchtiger Säure zu constatiren; eine genauere Untersuchung der Gährungsprodukte bot vorläufig kein Interesse; die Produkte sind wohl die nämlichen wie bei der Stärke; dasselbe ist wohl auch der Fall bei Rohzucker, Dextrose und Levulose.

8) Milchzucker. Von den gährungserregenden Pilzen der Gattungen Saccharomyces und Mucor wird Milchzucker nicht invertirt und nicht in Gährung versetzt[1]). Die älteren entgegenstehenden Angaben sind unrichtig; man hatte bei den früheren Versuchen unreine, schizomycetenhaltige Hefe angewandt[2]).

Von Schizomyceten wird Milchzucker leicht in Gährung versetzt. 500 Gr. Milchzucker lieferten 14.2 Gr. entwässerten Roh-Alkohol, bestehend wesentlich aus Aethylalkohol mit einer kleinen Beimengung eines höheren Alkohols. Die übrigen Gährungsprodukte wurden nicht untersucht.

9) Dulcit. Als Gährungsprodukte wurden erhalten: ein wenig Alkohol, viel flüchtige Säure (11 Gr. Kalksalz von 20 Gr. Dulcit) und eine Spur einer nicht flüchtigen Säure, wahrscheinlich Bernsteinsäure. Die flüchtige Säure wurde fraktionirt aufgefangen; die erste Fraktion gab ein Silbersalz mit 54.8 pCt. Ag, die letzte mit 57.1 pCt. Ag. Die flüchtige Säure besteht somit aus Buttersäure mit einer Spur einer höheren, und einer kleinen Beimengung einer niedrigeren Säure.

10) Quercit. Die Untersuchung der vergohrenen Flüssigkeit von 20 Gr. Quercit ergab: keinen Alkohol, 7.6 Gr. Kalksalz der flüchtigen Säure, keine nichtflüchtige Säure. Die erste Fraktion der flüchtigen Säure gab ein Silbersalz mit 55.2 pCt. Ag, die letzte 55.6. Die kalt gesättigte Lösung des Kalksalzes, in heisses Wasser von 70° C. getaucht, erstarrte sofort vollständig, so dass beim Umdrehen des Reagensrohres nichts ausfloss. Quercit lieferte demnach als einziges Gährungsprodukt Normalbuttersäure. Das Ferment war verschieden von den Glycerinfermenten, und wahrscheinlich identisch mit einem Ferment, das ich an einer späteren Stelle dieser Mittheilung als neues Buttersäureferment beschreibe.

11) Erythrit. 20 Gr. Erythrit lieferten 1.2 Gr. Alkohol, 2.6 Gr. Kalksalz der flüchtigen Säure und eine Spur einer nichtflüchtigen Säure. Die Gährung wurde gestört durch den SH_2-Schizomycet. Der Al-

---

[1]) Vgl. Pasteur, Etudes sur la bière S. 257 u. 258 und Fitz, d. Ber. IX, S. 1352.

[2]) Nach Nägeli scheiden die Schizomyceten ein ungeformtes Ferment aus, das Milchzucker invertirt und Stärke in Dextrose überführt; vgl. dessen „niedere Pilze" 1877, S. 12.

kohol roch deutlich nach Mercaptan; beim Abdestilliren der flüchtigen Säure zeigte das ganz im Anfang Uebergehende den stechenden Geruch der schwefligen Säure, der bei schwachem Erwärmen noch stärker hervortrat; am Boden setzte sich ein wenig Schwefel ab, wahrscheinlich entstanden durch Wechselzersetzung von SH_2 und SO_2. Als N-haltiger Nährstoff war schwefelsaures Ammoniak genommen worden.

12) Glycolsaurer Kalk. Sehr oft wiederholte Versuche mit dem verschiedensten Aussaatmaterial, glycolsauren Kalk in Gährung zu versetzen, gaben stets ein negatives Resultat.

13) Gemenge flüchtiger Fettsäuren. Bei der Untersuchung der flüchtigen Säure der Stärkegährung ergab sich, dass beim Destilliren eines wässerigen Gemenges von Essigsäure und Buttersäure zuerst Buttersäure, zuletzt Essigsäure übergeht. Ferner geht aus den in Mittheilung II[1]) angegebenen Silberbestimmungen mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass beim Destilliren eines wässerigen Gemenges von Buttersäure und Capronsäure zuerst Capronsäure, zuletzt Buttersäure übergeht.

Um dies ganz sicher festzustellen, wurde folgender Versuch ausgeführt: Es wurden 3 Gr. Essigsäure, 4 Gr. Buttersäure und 3 Gr. Capronsäure mit 500 Cc. Wasser vermischt und destillirt, wobei das Wasser im Kolben von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Das Destillat wurde fraktionirt aufgefangen; die Grösse einer Fraktion wurde so gewählt, dass sie ca. 1 Gr. Kalksalz lieferte. Die erste Fraktion gab ein Silbersalz mit 48.7 pCt. Ag, eine mittlere Fraktion 55.4, die letzte Fraktion 64.3. Capronsaures Silber verlangt 48.4, buttersaures 55,4 essigsaures 64.7 pCt. Ag. Es ergiebt sich hieraus, dass beim Destilliren eines wässerigen Gemenges von Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, zuerst Capronsäure, sodann Buttersäure und zuletzt Essigsäure übergeht, — ein Verhalten, das bei der Untersuchung eines Gemenges flüchtiger Säuren mit Vortheil benutzt werden kann.

Ferment-Organismen.

Die niederen Pilze lassen sich in drei Gruppen eintheilen[2]): 1) Die Schimmelpilze, 2) die Sprosspilze, 3) die Schizomyceten oder Spaltpilze.

Wir haben es hier nur mit den letzteren zu thun. Die Schizomyceten oder Spaltpilze sind dadurch charakterisirt, dass sie sich durch Spaltung vermehren. Die Zelle streckt sich und bildet in der Mitte eine Querwand; die zwei neuen Zellen vermehren sich in derselben Weise weiter.

Die meisten Spaltpilze können nur bei Anwesenheit von Sauerstoff leben und sich vermehren; sie verbrennen die Kohlenstoffver-

[1]) Diese Berichte X, S. 279.
[2]) Vergl. Nägeli, die niederen Pilze. 1877.

bindungen der Nährflüssigkeit (abgesehen von einem kleinen Theil, den sie assimiliren) zu Wasser und Kohlensäure. Pasteur nennt sie Aerobier.

Physiologisch verschieden hiervon sind diejenigen Spaltpilze, die Gährungserreger sind. Dieselben besitzen (ebenso wie diejenigen Sprosspilze, die Gährung zu erregen vermögen) die von Pasteur entdeckte merkwürdige Eigenschaft, dass sie bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff leben und sich vermehren können (Anärobier); und es ist gerade der Abschluss von Sauerstoff, der sie zu Gährungserregern macht. Bei Anwesenheit von Sauerstoff sind sie Aerobier, verbrennen sie die Kohlenstoffverbindungen; bei Abwesenheit von Sauerstoff als Anärobier zersetzen sie die gährungsfähige Substanz, indem sie die kinetische Energie, die sie verbrauchen, um verschiedene Arbeit zu leisten, derjenigen Energie entnehmen, die frei wird bei dem Zerfall der gährungsfähigen Substanz in die Gährungsprodukte[1].

Es gehören hierher die Ferment-Organismen, die milchsauren Kalk, Glycerin, weinsauren Kalk u. s. w. in Gährung versetzen.

Die Ferment-Organismen der Glyceringährung gehören zu einer Gattung, die von Pasteur mit *vibrio* bezeichnet wird; Cohn[2]) nennt diese Gattung Bacillus.

Es sind cylinderförmige Zellen, die sich durch Streckung und Quertheilung vermehren. Diese Zellen können in Dauersporen übergehen. Es bildet sich an einem Ende der Zelle eine lichtglänzende Stelle, die sich mit einer immer deutlicher werdenden Membran umgiebt; der Rest der Mutterzelle wird mehr und mehr blass und verschwindet schliesslich ganz; es bleiben nur die kurz cylindrischen Dauersporen mit breiten, dunklen Contouren und lichtglänzendem Inhalt. Die Dauersporen sind eingehüllt von einer kugelförmigen Masse, die nur bei sehr günstiger Beleuchtung und Einstellung zu sehen ist. Unter günstigen Bedingungen keimen sie wieder zur Vegetationsform aus.

Nach Koch[3]) geht die Keimung folgendermassen vor sich: Die einhüllende, kugelförmige Masse verlängert sich in der Richtung der Längsaxe der Spore nach einer Seite, wird langgezogen eiförmig und umgiebt sich mit einer Membran; gleichzeitig verliert die Spore ihren Glanz; ihre alten Contouren werden immer blässer und verschwinden schliesslich. Der Keimling selbst vermehrt sich in gewöhnlicher Weise durch Spaltung.

Das Temperatur-Optimum der Bacillen scheint 37—40° zu sein.

---

[1]) Vergl. Pasteur, Etudes sur la bière, Cap. VI, sowie C. r. t. 52, S. 1260 bis 64 und t. 75, S. 788.

[2]) F. Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen, Bd. I, Heft 2 und 3. Bd. II, Heft 2.

[3]) Cohn's Beiträge zur Biologie der Pflanzen, Bd. II, Heft 2, S. 289.

Die Vegetationsform wird bei 100° C., wahrscheinlich sogar schon weit unter 100° C. getödtet. Die an der Luft getrockneten Dauersporen dagegen, mit Wasser übergossen und gekocht, verlieren ihre Keimfähigkeit durch 5 Minuten lang und länger andauerndes Kochen nicht [1]).

Der Bacillus, der bei meinen ersten Gährversuchen mit Glycerin bei fortgesetzter Cultur fast reinen normalen Butylalkohol (mit einer minimalen Beimengung von Aethylalkohol) bildete, ist von stattlichen Dimensionen; er ist durchschnittlich 2 Mikromillimeter breit und 5—6 lang. Die Zellen bewegen sich in lebhaftester Weise[2]), indem sie dabei, wie es scheint, um ihre Längsaxe rotiren.

Der Bacillus fiel mir ganz zufällig in die Hände; bei weiteren Versuchen war ich stets angewiesen auf den mit Dauersporen beladenen kohlensauren Kalk, den ich von den ersten Versuchen her aufbewahrte. Bei einer folgenden Versuchsreihe wurde als erstes Aussaatmaterial frische Kuh-Excremente[3]) genommen.

Bei Aussaat von ein wenig Kuh-Excrementen in eine Glyceringährflüssigkeit trat alsbald Gährung ein. Um die Natur des dabei sich bildenden Alkohols festzustellen, wurde eine grössere Menge Glycerin zur Vergährung gebracht, wobei als Aussaat ein Tropfen der gährenden Flüssigkeit des Vorversuchs verwandt wurde. Der Alkohol bestand aus gleichen Theilen Aethylalkohol und Normalbutylalkohol, das Ferment bestand aus einem Gemenge zweier Bacillen, einem breiteren und einem schmäleren. Es war jetzt im Hinblick auf die erste Versuchsreihe wahrscheinlich, dass der breitere Bacillus normalen Butylalkohol, der schmälere Aethylalkohol aus Glycerin bildet.

Es war nun die Aufgabe zu lösen, diese beiden Bacillen, jeden für sich, rein zu cultiviren, zu sehen, was jeder aus dem Glycerin macht, und ihre Identität oder Verschiedenheit von den von Pasteur und von Cohn beschriebenen Formen festzustellen. Cohn beschreibt einen Bacillus, der leicht rein zu cultiviren ist. Meine Versuche ergaben, dass derselbe Glycerin in Gährung versetzt, und dass der dabei gebildete Alkohol reiner Aethylalkohol ist; dieser Bacillus ist nur etwa halb so breit als jener der normalen Butylalkohol bildet; man könnte sie als Aethyl- und Butyl-Bacillus unterscheiden. Nach vielen fruchtlosen Versuchen gelang es endlich auch, eine Methode zu finden, um den breiten Bacillus, unabhängig von dem Material meiner ersten Versuche, jederzeit leicht zu erhalten. Es war noch das Verhältniss des schmalen und des breiten Bacillus zu Pasteur's Buttersäure-

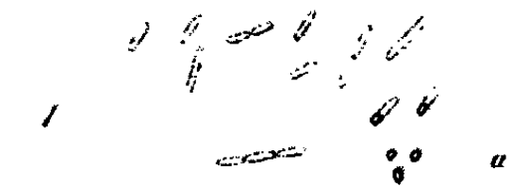
---

[1]) Es gilt dies wahrscheinlich nicht für alle Bacillen.

[2]) In der Periode vor dem Beginn der Gährung, wo sie bei Anwesenheit von O an der Oberfläche der Flüssigkeit wachsen, sind sie unbeweglich.

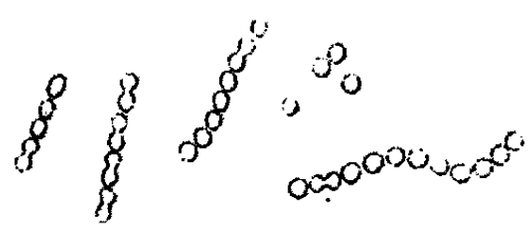
[3]) Zu der Wahl von Kuh-Excrementen führte eine theoretische Ueberlegung, die hier anzugeben von keinem Interesse ist.

1.



2.

3.



Alb Fitz gez

C F Schmidt lith

ferment festzustellen. Cohn spricht die Vermuthung aus, sein Bacillus möchte identisch sein mit dem Pasteur'schen Buttersäureferment. Oefter wiederholte Versuche zeigten mir jedoch, dass der Cohn'sche Bacillus subtilis, in eine Gährflüssigkeit von milchsaurem Kalk ausgesät, keine Gährung erregt. Ueber die Beziehung des breiten Bacillus zu dem Pasteur'schen Ferment sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Bei Gelegenheit der mit milchsaurem Kalk angestellten Versuche stiess ich auf einen, von dem Pasteur'schen Ferment gänzlich verschiedenen Spaltpilz, der milchsauren Kalk mit Energie vergährt.

Ich beschreibe im Folgenden die Einzelnheiten der vorstehend kurz angedeuteten Versuche, sowie Versuche, die sich daran anschliessen.

Cohn[1]) erhält seinen Bacillus, indem er Heu mit Wasser 4 Stunden lang bei 36° C. digerirt, filtrirt und das Filtrat 5—15 Minuten lang zum Kochen erhitzt. Es werden dadurch alle von der Oberfläche des Heues herrührenden Pilzsporen getödtet, mit Ausnahme der Dauersporen des Bacillus, die eine Temperatur von 100° C. eine kurze Zeit zu ertragen vermögen. Nach dem Kochen wird das Gefäss, das die Heu-Infusion enthält, in einen Thermostat gesetzt. Nach 2 Tagen ist die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Haut bedeckt, bestehend aus Bacillen von durchaus einheitlicher Form.

Ich modificirte die Cohn'sche Methode etwas; für meinen Zweck war es ganz überflüssig, eine eigentliche Infusion zu machen, Stoffe aus dem Heu auszuziehen; wesentlich war nur, den Staub, der auf der Oberfläche des Heues haftet und in welchem sich Dauersporen von Bacillen befinden, abzuwaschen und das Waschwasser zur Herstellung einer Glyceringährflüssigkeit zu verwenden. Man bewegt eine Handvoll Heu mit ¼ Liter Wasser einige Minuten lang gehörig durcheinander, filtrirt durch ein Drahtnetz, setzt der Flüssigkeit angemessene Mengen von Glycerin, Salzen und kohlensauren Kalk zu, bedeckt die Oeffnung des Kolbens mit einer Kappe von Filtrirpapier, kocht 5 Minuten lang und bringt den Kolben alsdann in einen Thermostat von 40° C. Am folgenden Tage ist die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Bacillenhaut bedeckt, nach 2 Tagen ist sie in voller Gährung. Zur Feststellung der Natur des Alkohols wurden zwei Gährflüssigkeiten mit je 100 Gr. Glycerin hergestellt, durch Kochen sterilisirt und nach dem Erkalten in jede Gährflasche ein Tropfen der gährenden Flüssigkeit des Vorversuchs ausgesät. Die Gährung verläuft ruhiger, gleichmässiger und ist länger andauernd[2]) als die Gährung mit dem Butyl-Bacillus. Der erste Versuch gab 25.8, der zweite 25.7 Gr.

[1]) Dessen Beiträge zur Biologie der Pflanzen, Bd. II, Heft 2.
[2]) 7 Wochen lang.

entwässerten Alkohol; derselbe siedete vollständig von 78—79° C., ist somit reiner Aethylalkohol.

Beim Abdestilliren der flüchtigen Säure ergab sich, dass merkwürdiger Weise nur eine unbedeutende Menge derselben vorhanden war; von 100 Gr. Glycerin wurde nur 1 Gr. Kalksalz der flüchtigen Säure erhalten; auch nichtflüchtige Säure war nur spurenweise vorhanden[1]).

Um den Butyl-Bacillus unabhängig von meinem ersten Material zu gewinnen, wurden folgende Versuche angestellt: Es wurde die Oberfläche verschiedener Pflanzen gewaschen, mit den Waschwässern Glyceringährflüssigkeiten hergestellt, 5 Minuten gekocht und die Kolben in den Thermostat gesetzt. Von Pflanzen wurden unter Anderem verwandt: Erbsen, Reis, Rüben, Schilfrohr, Zuckerrohr. In allen Fällen entwickelte sich nur der schmale Bacillus subtilis. Dies Resultat war auffallend. Es schien nun wahrscheinlich, dass die Dauersporen des Butyl-Bacillus sich zwar auf der Oberfläche dieser Pflanzen vorfinden, dass sie aber der Temperatur von 100° C. nicht so gut Widerstand leisten, als die des Bacillus subtilis. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Es wurde mit Heu-Waschwasser eine Glyceringährflüssigkeit hergestellt und diese, ohne vorher zu kochen, in den Thermostat von 40° C. gesetzt. Es trat stürmische Gährung ein und die mikroskopische Untersuchung zeigte den Butyl-Bacillus in prachtvoller Entwickelung fast rein; nur in seltenen Exemplaren war der schmale Bacillus beigemengt. Eine Wiederholung des Versuchs ergab dasselbe Resultat. Um eine noch reinere Cultur zu erhalten, säet man einen Tropfen in eine frische Glyceringährflüssigkeit und wiederholt dies einige Mal. Bei öfter wiederholten Versuchen zeigte sich übrigens, dass nicht jede Heusorte gleich gut geeignet ist; manchmal erhält man ein Gemenge der beiden Bacillen, in seltenen Fällen sogar den Bacillus subtilis vorherrschend. Der Inhalt der Zellen des Butyl-Bacillus wird durch Jod theilweise violett resp. schwarz gefärbt, und zwar entweder fast der ganze Inhalt, oder einzelne getrennte Partieen desselben (2 bis 6), oder zuweilen auch nur eine einzelne kleine Stelle[2]). Im Gegensatz hierzu wird der Inhalt des Bacillus subtilis durch Jod gelb gefärbt. Dies Verhalten kann zur Unterscheidung der beiden Bacillen benutzt werden; doch ist zu beachten, dass

---

[1]) Offenbar war das Glycerin nicht vollständig vergohren; durch Auffinden von noch günstigeren Versuchsbedingungen kann man wohl eine noch beträchtlich grössere Menge Aethylalkohol gewinnen.

[2]) Vergl. Van Tieghem, sur le Bacillus amylobacter. Bulletin de la société botanique de France 1877, t. 24. Sitzung vom 23. März, S. 128 ff. Der Bacillus amylobacter zeigt das nämliche Verhalten gegen Jod; er zerstört nach van Tieghem Cellulose.

Bei einem vorläufigen Versuch, bei welchem ich meinen Bacillus auf Filtrirpapier einwirken liess, wurde dasselbe nicht merklich angegriffen.

der Butyl-Bacillus dies Verhalten vielleicht nicht in allen Perioden seiner Entwickelung zeigt[1]).

Wie schon früher erwähnt, stiess ich bei Gelegenheit von Versuchen mit milchsaurem Kalk auf ein neues Buttersäureferment; das Pasteur'sche Ferment gehört zu den Bacillen, das neue Ferment gehört nicht zu dieser Gattung; es ähnelt in der Form der Algengattung Nostoc. Es sind runde Zellen von 1.6—1.7 Mikromillimeter Durchmesser, rosenkranzförmig aneinander gereiht. Die länger gestreckten, in Theilung begriffenen Zellen mit Einschnürung in der Mitte sind 2—2.4 Mikromillimeter lang. Zur Gewinnung dieses Spaltpilzes geht man von Kuh-Excrementen als erstem Aussaatmaterial aus. Die Gährung des milchsauren Kalkes verläuft rasch und glatt. Es war von Interesse, die Gährungsprodukte zu untersuchen. Es wurde eine Gährflüssigkeit mit 100 Gr. milchsaurem Kalk hergestellt und ein Tropfen der gährenden Flüssigkeit des Vorversuchs ausgesät. Die Gährung war in wenigen Tagen beendigt. Bei Untersuchung der Gährungsprodukte wurde erhalten 35.5 Gr. bei 100° C. getrocknetes Kalksalz der flüchtigen Säure (die Theorie verlangt 34.7 Gr.). Die Hauptmenge bestand ohne Zweifel aus normalbuttersaurem Kalk; ich beschränkte mich darauf, nach einer etwaigen Beimengung von Capronsäure und Essigsäure zu suchen. Die flüchtige Säure war in 8 Portionen von je $\frac{1}{4}$ Liter aufgefangen worden, wobei vor jeder erneuten Destillation $\frac{1}{4}$ Liter Wasser in den Destillirkolben gegeben wurde.

Etwa vorhandene Capronsäure war im ersten, etwa vorhandene Essigsäure im letzten Destillat zu suchen. Das erste partiell ausgefällte Silbersalz des ersten Destillates gab 52.0 pCt. Ag; das letzte Destillat gab ein Silbersalz mit 58.9 pCt. Ag. Eine kleine Bemengung von Capronsäure (Th. 48.4 pCt. Ag) und Essigsäure (Th. 64.7 pCt. Ag) ist somit nachgewiesen.

Als nichtflüchtige Säure wurde 0.04 Gr. Bernsteinsäure erhalten; sie schmolz bei 182° und gab die bekannte Reaction mit Eisenchlorid.

Es wurde später noch 3mal zu verschiedener Zeit der Versuch, das neue Ferment in der oben angegebenen Weise zu erhalten, wiederholt; es trat jedesmal in üppiger Entwickelung auf mit Gährung des milchsauren Kalks.

Der in dem ersten Theile dieser Mittheilung beschriebene Versuch mit Stärke ergab, dass die Stärkegährung eine vortreffliche Methode zur Darstellung von Buttersäure ist. Zur Zeit als jener Versuch angestellt wurde, war ich über die verschiedenen Ferment-Organismen noch nicht genauer orientirt. Um die Stärkegährung als Methode zur Darstellung von Buttersäure noch vollständiger auszubilden, musste

[1]) Die Untersuchung über den Butyl-Bacillus ist noch nicht abgeschlossen; es bleiben noch einige Punkte genauer zu erforschen.

der Versuch wiederholt werden mit möglichst rein cultivirten Spaltpilzen. In erster Linie wurde der so leicht rein zu erhaltende Bacillus subtilis genommen und eine minimale Spur davon in eine frisch[1]) bereitete Stärkegährflüssigkeit ausgesät. Zur Bereitung der Gährflüssigkeit wurden 2 Liter Wasser auf 40° C. erwärmt, 100 Gr. Kartoffelstärke[2]), 0.1 Gr. phosphorsaures Kali, 0.02 Gr. schwefelsaure Magnesia, 1 Gr. Salmiak und 50 Gr. kohlensaurer Kalk zugefügt. Die Gährung verlief vortrefflich. 10 Tage nach der Aussaat war sie beendigt. Bei mikroskopischer Untersuchung mit Jod ergab sich, dass die Stärke völlig verschwunden war; es waren nur noch zweifelhafte Reste von Cellulose-Skeletten übrig. Als Gährungsprodukte wurden erhalten: 1.0 Gr. Alkohol, 34.7 Gr. Buttersäure, 5.1 Gr. Essigsäure und 0.33 Gr. Bernsteinsäure[3]).

Die flüchtige Säure wurde in 17 abwechselnd kleineren und grösseren Fractionen aufgefangen; die kleineren waren zu Analysen bestimmt. Es brauchten nicht alle kleinen Fractionen analysirt zu werden; es genügten 5 Silberbestimmungen, um die Natur der Säuren und ihre relativen Mengen festzustellen;

Fraction	1)	gab	55.3	pCt.	Ag.
-	7)	-	55.6	-	-
-	9)	-	55.8	-	-
-	11)	-	56.3	-	-
-	13)	-	62.6	-	-

Zusammen wurden erhalten 48.9 Gr. Kalksalz, wovon 38.7 Gr. auf die 9 ersten Fractionen fallen; ich unterlasse es, die einzelnen Zahlen anzuführen. Die oben angegebene Zahl 34.7 Gr. Buttersäure[4]) halte ich für relativ sehr genau; sie wird nur wenig von dem wirklichen Werth abweichen. Die Zahl 5.1 für Essigsäure dagegen ist ein wenig zu hoch; es ging nämlich ganz zuletzt, bei stärkerem Einkochen und bei Durchleiten von überhitztem Wasserdampf ein wenig ClH mit über; ich schätze, dass die Zahl 4 dem wirklichen Werth nahe kommt. Da dieser Punkt ganz gleichgültig ist, habe ich mich nicht weiter dabei aufgehalten.

Bemerkenswerth bei den Silberbestimmungen ist der Sprung bei 11ten und 13ten Fraction von 56.3 pCt. Ag auf 62.6 Gr. Ag. Die

---

[1]) Es ist nicht gut, die Flüssigkeit vor der Aussaat lange herumstehen zu lassen, da Fäulnissbacterien auftreten und die Entwickelung des Bacillus beeinträchtigen könnten.

[2]) Weizenstärke scheint nach übrigens einem nur einmal gemachten Versuch nicht so glatt zu vergähren als Kartoffelstärke.

[3]) Ausserdem entstand, wie bei fast all diesen Gährungen, eine Spur einer mit Wasserdämpfen flüchtigen, festen höheren Fettsäure; die Menge reichte diesmal zu einer Schmelzpunktsbestimmung aus; derselbe liegt bei 56° C.

[4]) Nach der alten Methode erhielt Bensch aus 100 Rohrzucker 27.4 concentrirte Buttersäure.

dazwischen liegende Fraction 12) bestand nur aus 1.22 pCt. Kalksalz. Der Sprung zeigt, dass sich die Säuren durch fractionirtes Auffangen ziemlich scharf trennen lassen.

Die Stärkegährung mittelst des Bacillus subtilis [1]) ist eine vortreffliche Methode zur Darstellung von Buttersäure. Die verschiedenen Vorzüge derselben vor der alten, trotz ihrer Plumpheit seit 3 Decennien unverändert beibehaltenen Käse-Methode [2]) sind einleuchtend. Handelt es sich um Darstellungen im Grossen, so kann man die Quantitäten der Nährsalze bedeutend herabsetzen, doch wohl nicht unter $\frac{1}{5}$ der oben angegebenen Mengen. Was die Temperatur anlangt, so ist es wohl nicht unbedingt nöthig, die Temperatur von 40° C. einzuhalten; doch möchte es gerathen sein, wenigstens in der Zeit, die vergeht von der Aussaat bis zum Beginn der Gährung — es ist das die Periode der raschen Vermehrung der Bacillen; man könnte sie auch die Incubationszeit nennen; sie dauert 12—24 Stunden — die Temperatur wo möglich nicht unter 35° sinken zu lassen; es ist nämlich nach den Untersuchungen von Eidam [3]) die Temperatur 30 bis 35° das Temperaturoptimum für Bacterium Termo, das der Entwickelung des Bacillus schaden könnte; bei 40° verfällt es in Wärmestarrre; vom Beginn der Gährung an kann es wegen Abwesenheit von O nicht mehr schaden.

Um die Buttersäure ganz sicher frei von Essigsäure zu erhalten, ist es wohl am einfachsten, anstatt der theoretischen, nach der Menge des angewandten, kohlensauren Kalkes berechneten, Menge ClH soviel weniger zu nehmen, als der Essigsäure-Menge entspricht; dieselbe bleibt alsdann im Destillationsgefäss zurück.

Ich halte es für höchst wahrscheinlich, dass bei der Stärkegährung durch den Bacillus subtilis die Buttersäure direct entsteht, ohne dass Milchsäure als Zwischenprodukt auftritt. Auch bei der Buttersäuregährung nach der alten Methode mag oft die Buttersäure direct aus dem Zucker entstehen, nämlich dann, wenn in dem rohen Aussaatmaterial, der sauren Milch und dem alten Käse, der Bacillus subtilis über das Milchsäureferment überwiegt [4]). Da bei der Stärkegährung der Bacillus subtilis aus Stärke Buttersäure bildet, so könnte man ihn auch Buttersäureferment nennen, mit demselben Recht, mit dem ich

---

[1]) Die Gährung der Stärke mit anderen Fermentorganismen, namentlich dem dicken Bacillus und dem Milchsäureferment bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten.

[2]) Es ist wohl kaum nöthig, auszuführen, wie die Gährung nach der alten Methode zu interpretiren ist: Mit der sauren Milch und dem alten Käse führt man alle möglichen Pilze, Nährstoffe und ausserdem eine grosse Menge von überflüssigem Schmutz ein.

[3]) Cohn's Zeitschrift Bd. I, Heft 3, S. 208 ff.

[4]) Bei Aussaat eines Gemenges von Spaltpilzen erlangt derjenige das Uebergewicht, der in grösster Zahl in der Aussaat vorhanden ist, vorausgesetzt dass ihm das Medium zusagt.

ihn in Bezug auf das Glycerin Aethyl-Bacillus nannte; um Confusionen zu vermeiden, ist es jedoch nothwendig, einstweilen mit Pasteur nur solche Fermente Buttersäurefermente zu nennen, die milchsauren Kalk zu buttersaurem Kalk vergähren; der Bacillus subtilis thut dies nicht. Ich möchte hier auch darauf hinweisen, dass unter dem Namen „Milchsäureferment" von vielen Autoren ein Ding abgebildet und beschrieben wird, das gänzlich verschieden ist von Pasteur's Milchsäureferment; die Betreffenden nehmen ohne Weiteres an, dass, wenn eine Rohrzucker- oder Milchzuckerlösung sauer wird, die Säure Milchsäure sein müsse, und nennen den dabei auftretenden Spaltpilz Milchsäureferment.

Das Ferment, das äpfelsauren Kalk vergährt, ist nichts anderes als der Bacillus subtilis. Auch für die Gährung des äpfelsauren Kalkes möchte es sich empfehlen, die Käse- resp. Bierhefe [1])-Methode zu verlassen, und nach Zusatz von Nährsalzen eine Spur des reinen Bacillus subtilis auszusäen. Es ist übrigens aus den älteren Angaben über die Gährung des äpfelsauren Kalkes zu schliessen, dass es zwei verschiedene Spaltpilze giebt, die denselben in Gährung versetzen, jeder mit verschiedenen Gährungsprodukten.

Ausser den beiden Bacillen giebt es noch einen Spaltpilz, der Glycerin in Gährung versetzt: Durch die Güte des Hrn. Dr. Ernst Fischer, Privatdocent der Chirurgie, erhielt ich blauen Eiter, mit der Bitte zu versuchen, den Spaltpilz, der vermuthlich den Farbstoff erzeugte, in künstlichen Nährlösungen weiter zu cultiviren. Die Versuche mit minimaler Aussaat in verschiedene Nährlösungen gelangen sehr gut, am besten mit einer Nährlösung, enthaltend milchsauren Kalk und Nährsalze (Salmiak als N-haltigen Nährstoff). Bei dem bestgelungenen Versuch entstand zunächst nicht der Farbstoff selbst, sondern das farblose Reductionsprodukt desselben; nur eine dünne Schicht an der Oberfläche war blau gefärbt. Beim Schütteln mit Luft wurde die Flüssigkeit sofort tiefblau von der Nüance von Kupfervitriollösung. Der Farbstoff ist löslich in Wasser, wird durch Säuren geröthet, durch Alkalien wieder blau; er ist somit ein Lakmus ähnlicher Farbstoff. Zuweilen hat er einen Stich ins Grüne. Der farbstofferzeugende Spaltpilz, der sich in den künstlichen Nährlösungen auf das Ueppigste vermehrt, besteht aus kleinen, elliptischen Zellchen von 1 bis 1½ Mikromillimeter Länge und unmessbarer Breite; die Zellen sind gewöhnlich paarweise zusammen, oder auch vereinzelt [2]).

---

[1]) Selbstverständlich ist es nicht die Bierhefe, die hier Gährung erregt, sondern die derselben beigementen Spaltpilze.

[2]) Vgl. Cohn's Zeitschrift, Bd. I, Heft 2: J. Schröter, S. 122—124; F. Cohn, S. 156 u. 157.

Weit interessanter als der Farbstoff, ist der Umstand, dass der Spaltpilz Glycerin in Gährung versetzt. Bei einem vorläufigen grösseren Gährversuch mit 100 Gr. Glycerin constatirte ich unter den Gährungsprodukten Bernsteinsäure, die ich bei den Glyceringährungen mittelst der beiden Bacillen niemals antraf. Diese Gährung wird noch genauer untersucht werden.

Erklärung der Abbildungen auf beifolgender Tafel: Vergrösserung 750. Hartnack's Immersionssystem No. X, Ocular No. 3. Zeichnung aus freier Hand.

Fig. 1. Aethyl-Bacillus. *a* Dauersporen.
- 2. Butyl-Bacillus. - -
- 3. neues Buttersäureferment.

10. A. P. N. Franchimont: Ueber das Betulin.

(Eingegangen am 27. December.)

Soeben kam mir die *Gazetta chimica* Fasc. X, 1877 zu Händen und erfuhr ich aus diesen Blättern, dass die HH. Paternò und Spica sich mit dem Betulin beschäftigt haben. Dies veranlasst mich zu der Mittheilung, das Hr. Wigman in meinem Laboratorium schon einige Monate mit dem Betulin gearbeitet hat; durch verschiedene wasserentziehende und Reductionsmittel hat er versucht, aromatische Kohlenwasserstoffe zu bekommen. Dieses ist auch theilweise gelungen und schon hat er, durch Oxydation derselben mittelst Chromsäurelösung, eine Säure bekommen, die aber noch nicht rein ist. Nicht um ihm die Priorität zu wahren, sondern nur um Hrn. Wigman, der sich bereits eine grosse Menge des Materials verschafft hat und unabhängig zu ähnlichen Resultaten als die genannten Herren gelangt ist, zu rechtfertigen, wenn er diese Arbeit, welche er zu seiner Promotion gebrauchen will, fortsetzt, soll diese Anzeige dienen.

Leiden, den 25. December 1877.

11. C. F. Mabery u. C. Loring Jackson: Ueber Parajodbenzylverbindungen.

(Eingegangen am 29. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Parajodbenzylbromid $C_6H_4JCH_2Br$. Darstellung. Parajodtoluol (Schmelzpunkt 35°), nach Körner[1]) bereitet, wurde mit Bromdampf in der Hitze nach der schon in einer vorigen Abhandlung[2]) beschriebenen Methode behandelt; wenn das Parajodtoluol sehr sorgfältig gereinigt wurde, so gelang die Bromirung leicht und

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. [2], 24, S. 157.
[2]) Diese Berichte IX, 931.

glatt, aber eine sehr kleine Beimischung einer ölartigen Verunreinigung war genügend, den grössten Theil des Produktes in unerquicklichen schwarzen Theer umzuwandeln; beim Benutzen reinen Parajodtoluols schien die Operation gleich gut zwischen 115 und 150°, während die Thermometerkugel theilweise in die Flüssigkeit getaucht war, zu verlaufen, aber unter 115° wurde sehr wenig Parajodbenzylbromid erhalten. Diese Resultate haben ein gewisses Interesse, weil sie die Grenze der Beilstein'schen Reaction für diese Substanz feststellen, daher wurden die Versuche von Hrn. A. Field im hiesigen Laboratorium wiederholt, und zwar mit gleichem Erfolg; eine detaillirte Beschreibung seiner Arbeit wird er später veröffentlichen. Auch ist bei dieser Operation häufig eine sehr überraschende Beobachtung gemacht worden, dass nämlich bei unreinem Jodtoluol sehr oft Jod frei wurde, selbst in dem ersten Momente des Processes, aber dessen ungeachtet wurde stets Parajodbenzylchorid erhalten; hier haben wir also eine Ausnahme von dem Gesetze[1]) Beilstein's, dass Halogene bei der Gegenwart von Jod sogar bei Siedehitze in den Kern eintreten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, gab die Substanz bei der Analyse C = 27.66 anstatt 28.26, H = 2.31 anstatt 2.03, Br + J = 69.46 anstatt 69.69. Sie bildet weisse, flache Nadeln mit einem aromatischen Geruch und greift die Schleimhaut weniger energisch an als das Parabrombenzylchlorid; schmilzt bei 78.75°, sublimirt in Nadeln, ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in kaltem, wohl aber in heissem Alkohol und in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Folgende Substanzen wurden daraus durch doppelte Zersetzung erhalten.

Parajodbenzylalkohol $C_6H_4JCH_2OH$ aus dem Acetat mit wässrigem Ammoniak, oder aus dem Bromid mit kochendem Wasser erhalten und durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, gab bei der Analyse C = 35.45 anstatt 35.89, H = 2.79 anstatt 2.99. Weisse, seidenglänzende Schuppen mit unangenehmem Geruch, die bei 71.75° schmelzen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Das Acetat wurde nicht rein erhalten, es scheint ein Oel zu sein, das sich sehr leicht durch Wasser in den Alkohol umwandelt.

Parajodbenzylcyanid $C_6H_4JCH_2CN$ wurde aus Alkohol umkrystallisirt und gab bei der Analyse N = 5.67 anstatt 5.76. Weisse, perlmutterglänzende Platten mit einem charakteristischen Geruch, Schmelzpunkt 50.5°, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich.

Parajodalphatoluylsäure $C_6H_4JCH_2COOH$, aus dem Nitril durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 100° bereitet

[1]) Ann. Chem. Pharm. 143, S. 369.

und durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, bildet schmale, weisse, zugespitzte Platten mit angenehmem Geruch, oft über zwei Centimeter lang; Schmelzpunkt 135°, sublimirt bei etwas höherer Temperatur in verzweigten Nadeln, ist etwas in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich. Durch Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure wurde sie zu Parajodbenzoësäure oxydirt, in wässrigem Ammoniak löste sie sich zwar auf, aber das Ammoniumsalz wurde durch Eindampfen selbst in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Parajodalphatoluylsaures Silber $C_6H_4JCH_2COOAg$ fällt durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung der Säure in Ammoniak. Eine Analyse gab Ag = 28.78 anstatt 29.27. Weisser Niederschlag, wenig in kochendem Wasser löslich, aus dieser Lösung in glänzenden Platten auskrystallisirend, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, durch Hitze etwas zersetzbar.

Parajodalphatoluylsaures Barium $Ba(C_6H_4JCH_2COO)_2 H_2O$, durch Neutralisirung von Bariumhydrat mit heisser, wässriger Säure erhalten und in vacuo getrocknet, gab bei der Analyse H_2O = 2.83 anstatt 2.66, Ba = 20.48 anstatt 20.23. Leicht lösliche, kleine, weisse Nadeln.

Das Calciumsalz, durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit der wässrigen Säure erhalten, bildet leicht lösliche verzweigte Nadeln.

Die Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak gab folgende Niederschläge: mit schwefelsaurem Kupfer bläulich grüne, mit essigsaurem Blei, salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Aluminiumchlorid weisse, mit Eisenchlorid gelblich braune, mit Eisenchlorid oder salpetersaurem Nickel grüne.

Die Zink- und Mangansalze sind schwer löslich und krystallinisch, während mit Salzen von Quecksilberoxyd, Cadmium, Strontium, Magnesium und den alkalischen Metallen kein Niederschlag entstand.

Parajodbenzylamine. Parajodbenzylbromid wurde mit alkoholischem Ammoniak gekocht, und der voluminöse Niederschlag, mit Wasser gewaschen, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in zwei Körper getrennt.

Triparajodbenzylamin $(C_6H_4JCH_2)_3N$. Die weniger lösliche dieser beiden Substanzen, zweimal aus Aether krystallisirt, gab folgende Zahlen: N = 2.51 anstatt 2.15. Weisse Nadeln, in der Form einer Sanduhr gruppirt mit einem angenehmen Geruch; Schmelzpunkt 114.5°, unlöslich in Wasser und kaltem, fast in heissem Alkohol, aber leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; mit Salzsäure konnte kein Chlorid erhalten werden, aber Platinchlorid, mit der ätherischen Lösung des Amins gemischt, brachte einen gelben Niederschlag des Platinsalzes hervor; dieser mit Alkohol gewaschen gab

Pt = 11.34 berechnet für $[(C_6H_4JCH_2)_3NH]_2PtCl_6$ 11.32. Gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Diparajodbenzylamin $(C_6H_4JCH_2)_2NH$. Die in Alkohol löslichere Substanz, durch Krystallisiren aus heissem Alkohol gereingt, lieferte N = 3.40 anstatt 3.12. Weisse Nadeln mit rechtwinkligen Enden und einem aromatischen Geruch, etwas dem des Nitrils ähnlich; Schmelzpunkt 76°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wurde der alkoholischen Lösung des Amins Salzsäure zugesetzt, so erhielt man das Chlorid in dicken, weissen Platten mit einem sehr hohen Schmelzpunkt, fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Benzol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Das Platinsalz wurde aus Platinchlorid und der alkoholischen Lösung der Basis erhalten, es liefert Pt = 15.42; berechnet für $[(C_6H_4JCH_2)_2NH_2]_2PtCl_6$ 15.07. Hellgelbe, Eisblumen ähnliche Krystalle, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Unter gewissen Bedingungen wurde das Bromid bei der Bereitung der Amine in weissen, kurzen, dicken Nadeln mit Perlmutterglanz erhalten.

Parajodbenzylsulfocyanat $C_6H_4JCH_2SCN$. Das Produkt der Reaction des Kaliumsulfocyanats auf das Bromid war zuerst ein Oel, das nach einiger Zeit fest und durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Es gab C = 35.02 anstatt 34.91, S = 11.72 anstatt 11.64. Lange, glänzende, weisse Platten, sehr oft Zwillingskrystalle bildend, mit unangenehmen Geruch, Schmelzpunkt 40°, wenig löslich in kaltem, löslicher in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Harvard Universität, Cambridge, V. S. Amerika, 7. Nov. 1877.

---

12. Max Conrad: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aethoxacetsäureäthylester.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seiner Untersuchung über die Natur der Diäthoxalsäure liess Geuther in Gemeinschaft mit Wackenroder[1]) Natrium auf Aethoxacetsäureäthylester einwirken und fand, dass bei 140° der Ester ungefähr $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes Natrium zu lösen im Stande ist. Das entstandene Produkt erhitzte er mit Jodäthyl auf 100°, solange Jodnatrium abgeschieden wurde, dann goss er die Flüssigkeit ab und destillirte, wobei ausser unveränderten Jodäthyl und Aethoxacetsäureester neugebildete Produkte zwischen 240—270° übergingen, die er durch fractionirte Destillation schied. Der bei 251—255° siedende Theil stellt ein schwach

[1]) Jen. Zeitschr. III, 121.

gelb gefärbtes Oel dar, ist nach Geuther Diäthylenglycolsäureäther und hat die Formel $C_{10}H_{18}O_5$. Die bei 270° übergehende Portion ist nach demselben Forscher Aethylendiäthylenglycolsäureäther und hat die Formel $C_{12}H_{22}O_5$.

Nachdem in neuerer Zeit die Methode der Essigestersynthesen sich sehr einfach gestaltet hat und sich nach den verschiedensten Richtungen hin mit Erfolg ausbeuten lässt, habe ich die eben erwähnte interessante Reaction wiederholt und bin gegenwärtig dabei, die Substituonsvorgänge und Zersetzungserscheinungen dieser Verbindungen eingehender zu bearbeiten.

Ich theile hier zunächst meine bisher gemachten Beobachtungen über die Bildung derselben mit. Am besten verdünnt man den Aethoxacetsäureäthylester mit dem gleichen Volumen Benzol zur Mässigung der Einwirkung des Natriums. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelingt es in 100 Theilen des Esters ungefähr 16 Theile Natrium zu lösen. Dabei findet eine stete Entwickelung von Wasserstoff statt, während Bräuung und Verdickung der Masse eintritt. Ist die Reaction vollendet, so setzt man die für das angewandte Natrium berechnete Menge fünfzigprocentiger Essigsäure und nach dem Erkalten noch ungefähr das gleiche Volumen Wasser zu. Das sich abscheidende Oel wird abgehoben, mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Die Fraction unterhalb 160° besteht hauptsächlich aus Benzol und unverändertem Aethoxacetsäureester; von da steigt die Temperatur rasch über 200° und die Hauptmenge geht zwischen 240—250° über.

Der geringe Rückstand über 250° ist nicht unzersetzt destillirbar und besteht aus braunen, harzartigen Körpern.

Die Analyse des hauptsächlich bei 245° übergehenden Oeles ergab 8.38 pCt. H und 54.70 pCt. C, also Zahlen, welche für die schon von Geuther aufgestellte Formel $C_{10}H_{18}O_5$ passen. Im Anschluss an die bisher in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten glaube ich schon jetzt die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass die Einwirkung des Natriums auf Aethoxacetsäureester vollkommen der auf Aethylacetat entspricht und dass dem Körper $C_{10}H_{18}O_5$ die Formel eines Aethoxacetyläthoxacetsäureesters $CH_2OC_2H_5 . CO . CHOC_2H_5 . COOC_2H_5$ zugeschrieben werden muss.

Mit Eisenchlorid gibt diese Verbindung eine schöne violette Färbung, sie löst Natrium auf, giebt eine in Wasser unlösliche Bariumverbindung, zersetzt sich beim Kochen mit Säuren unter Entwickelung von Kohlensäure und wird beim Erhitzen mit Alkalien in äthoxacetsaures Salz umgewandelt nach der Gleichung

$$CH_2OC_2H_5 . CO . CHOC_2H_5 . COOC_2H_5 + 2KOH$$
$$= 2\,CH_2OC_2H_5 . COOK + C_2H_5OH$$

Wir sehen im Ganzen ein dem Acetessigester ähnliches Verhalten. Die von Geuther beschriebene Verbindung $C_{19}H_{22}O_5$ wird demnach dem Aethacetessigester entsprechen und berechtigt zur Hoffnung, dass die Darstellung der ganzen Reihe der einfach organisch substituirten Acetessigester sich wiederholen lässt.

Würzburg, Universitäts-Laboratorium.

---

13. Ernst Laufer: Methode zur Trennung der krystallinischen Kieselsäure, besonders des Quarzes, im Gemenge mit Silicaten.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Untersuchung quartärer Gesteins- oder Bodenarten auf die dieselben zusammensetzenden Mineralgemengtheile ist es von Interesse auch die Menge des Quarzes quantitativ erfahren zu können. Einen Weg, zu diesem Ziele zu gelangen, hat A. Müller im Journal f. pract. Chemie Bd. XCVIII, 14—13 bereits angegeben.

Daselbst wird die Aufschliessung des gepulverten Materiales mit syrupdicker Phosphorsäure empfohlen, welche bei einer Temperatur von 190—200° einwirkend, in einigen Stunden die Silicatgesteine zersetzt, während der Quarz fast unangegriffen nach Auskochen mit Natronlauge und Säure rein erhalten wird. Dabei werden auf 1 Gr. Boden 15—20 Gr. Phosphorsäure verbraucht, da sonst die Masse zu sehr verdickt wird.

Ausser dem theueren Materiale kommt dabei, so werthvoll die Methode bezüglich der Resultate ist, die mühsame Ausführung in Betracht. Man muss die dicke Flüssigkeit beständig bei der angegebenen hohen Temperatur umrühren, was eigentlich auch ein besonders eingerichtetes Luftbad verlangt. Dann erhält man die Kieselsäure in gallertartigem Zustande, so dass das Filtriren und Reinigen des zurückbleibenden Quarzes sicher als eine zeitraubende Arbeit angesehen werden muss.

Dies bestimmte mich nach einem anderen Wege zu suchen. So wurde denn die Eigenschaft des Phosphorsalzes benutzt, in Schmelzhitze Metalloxyde aufzulösen und die Kieselsäure aus Silicaten zu isoliren, wobei der Quarz nicht angegriffen wird.

Die Arbeit wurde so ausgeführt, dass zu dem fein gepulverten Materiale (hier war es Diluvialsand), welches im Platintiegel abgewogen, Phosphorsalz in grösserer Menge zugegeben wurde, als nöthig zur Lösung der vermutheten Menge von Silicaten war, so viel, dass der Tiegel nicht über die Hälfte gefüllt war. Dann wurde, nachdem im Lufbade erst allmälig vorgewärmt war, wenn auch vorsichtig, doch ohne besondere Mühe ein Schmelzen ohne Verspritzen vorgenommen, was schliesslich vor dem Gebläse bis zum ruhigen Schmelzflusse ge-

führt wurde. Die erkaltete Schmelze löste sich äusserst leicht aus dem Platintiegel und wurde nun mit verdünnter Salzsäure längere Zeit ausgekocht durch wiederholtes Decantiren gereinigt und filtrirt, dann aus dem Rückstand mit kochender Soda die Silicatkieselsäure ausgezogen. Zum Vortheil für diese Methode scheidet sich die Kieselsäure im pulverigen Zustande ab und lässt sich so die Arbeit leicht und rasch bewirken.

Die Versuche, welche ich nun anstellte, ergaben einen Rücktand, welcher sich mikroskopisch als reiner Quarz erwies, chemisch auf seine Reinheit geprüft freilich nach Behandeln mit Flussäure und Schwefelsäure bei Anwendung von 1 Gr. so erhaltenen Quarzes schliesslich einige Milligramme Sulfat zurückliess. Weitere Untersuchungen, die sich dann auf die häufig Gestein bildenden Silicate erstrecken sollen, werden zeigen, welche etwa die Verunreinigungen herbeigeführt, also mehr der Aufschliessung widerstehen. So erwies sich z. B. schon eine Angabe in Naumann's Mineralogie. VI. Aufl., pag. 359, über das bezügliche Verhalten der thonerderreichen Augite, welche fast gar nicht zersetzt werden sollten, als unrichtig; die Aufschliessung war beinahe vollständig.

Vorläufig ist damit schon ein bequemer und rascher Weg den Quarz, diesen Constituenten unserer nordischen Bodenarten, zu isoliren und seine quantitative Betheiligung zu ermitteln gegeben, wenn auch vor der Hand noch keine vollkommen scharfe Trennung erlangt wurde.

So wurde in einem feinkörnigen Diluvialsande von Rixdorf gefunden

Quarz = 90.65 pCt.

in einem mittelkörnigen vom Pfingstberge bei Potsdam

Quarz = 87.78 pCt.

und in einem grobkörnigen von Rixdorf

Quarz = 79.51 pCt.

Es zeigt sich somit, wie schon früher beobachtet, eine Zunahme des Quarzes mit der Feinheit des Sandes. Die durch die Methode, so weit sie geprüft, entstandenen Fehler lassen sich auf 0.2 pCt. im ungünstigsten Falle beurtheilen.

---

14. Heinrich Brunner u. Rudolf Brandenburg: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylenchlorür.

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

Seite 1499 der vorjährigen Berichte theilten wir mit, dass Monochloräthylenchlorür mit Natrium sich nach der Gleichung:

$$4\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + 4\,Na_2 = 8\,NaCl + \begin{array}{l} CH \\ \|\| \\ CH \end{array} + 2\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + 2\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CHCl \end{array} + H_2$$

in Acetylen, Aethylen, Dichloräthylen und Wasserstoff zersetzt. Es war uns gelungen, die Bildung von Acetylen, Aethylen und Dichloräthylen nachzuweisen, der Beleg für die Entstehung des Wasserstoffes bei obiger Zersetzung fehlte jedoch, und kommen wir hiermit dieser Pflicht nach. Wir liessen die Einwirkung des Natriums auf das Chlorprodukt in derselben Weise erfolgen, wie es in unserer ersten Mittheilung angeführt ist. Um eine Wasserstoff-Entwickelung aus unreinem Aether bei der Reaction zu vermeiden, liessen wir das zerschnittene Natrium vor dem Zusatze des Chlores einige Tage mit dem absoluten Aether übergossen stehen. — Die Einwirkungsprodukte wurden alsdann in folgender Weise getrennt. Die aus der aufwärts gerichteten, gut abgekühlten Glasschlange entweichenden Gase wurden zur Absorption des Aethylens zunächst durch Brom, alsdann zum Zurückhalten der Bromdämpfe in Natronlauge, sodann zum völligen Binden des Acetylens durch drei mit ammoniakalischer Silbernitratlösung angefüllte Kugelröhren, darauf zur Aufnahme abgedunsteten Ammoniaks, in verdünnter Schwefelsäure und endlich zum Austrocknen durch Chlorcalcium geleitet. Es entwich alsdann ein farb- und geruchloses, mit kaum sichtbarer Flamme brennendes Gas. Ein Theil desselben wurde in einem Eudiometer über Quecksilber aufgefangen, mit zwei Volumen Sauerstoff gemengt und verpufft. Es erfolgte völlige Condensation unter Bildung von Wasser, wodurch die Entstehung von Wasserstoff, und somit die Richtigkeit obiger Gleichung nachgewiesen ist.

Lausanne, im Januar 1878.

---

15. F. Hoppe-Seyler: Antwort auf erneute Angriffe des Hrn. Moritz Traube.

(Eingegangen am 10. Januar; verl. in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

In No. 6, S. 513 des vorigen Jahrganges dieser Berichte hatte Hr. M. Traube mir den Vorwurf gemacht, dass ich eine Gährungstheorie aufgestellt habe, welche in ihren wesentlichen Theilen eine höchst auffallende Aehnlichkeit mit der von ihm früher gegebenen zeige, und dass ich dies verschwiegen habe; er forderte eine Erklärung. In No. 7, S. 693 der Berichte habe ich meine Rechfertigung sofort gegeben und geglaubt, dass hiermit die Angelegenheit erledigt sei. Jetzt, ein halbes Jahr nach dieser Erklärung wiederholt Hr. Traube seinen Angriff (diese Berichte X, Seite 1984), indem er eine ausführliche Darlegung seiner sogenannten Theorie der Fermentwirkungen auf 8 Seiten giebt und gegen die in meiner ersten Abhandlung über die Gährungsprocesse und in meinem Lehrbuche der physiologischen Chemie aufgestellten Sätze polemisirend nachzuweisen sich bestrebt, dass ich seine Arbeiten hätte citiren sollen.

Auf die an mich gerichteten Fragen, Auslegungen und Angriffe zu antworten, halte ich hier nur insoweit für geboten, als es jenen Vorwurf betrifft; im Uebrigen wird Hr. Traube sich gedulden können, bis ich meiner, wie die Ueberschrift sagt, ersten Abhandlung weitere folgen lassen werde.

Ich muss in meiner Entgegnung zunächst auf meine Erklärung in diesen Berichten X, S. 693 verweisen und auf die Citate, welche ich aus Hrn. Traube's Theorie der Fermentwirkungen wörtlich angeführt habe. Hätte jetzt Hr. Traube nicht in der Ueberschrift seiner neuen Angriffe sich auf diese Erklärung bezogen, so müsste ich glauben, er hätte sie gar nicht gelesen, da er sie in seiner Darlegung ignorirt und seine Ansichten viel weniger scharf kennzeichnet als dies durch seine eignen von mir citirten Worte geschieht. Freilich sind diese ihm sehr unbequem, wenn er Aehnlichkeit zwischen den von ihm vertretenen Ansichten und den meinigen nachweisen will. Solche Aehnlichkeit soll in 2 Punkten hervortreten, 1) nämlich habe er angegeben, dass auch gebundener Sauerstoff übertragen werden könne, auf der einen Seite Reduction, auf der andern Oxydation bewirkt werde; ich dagegen habe gesprochen bei verschiedenen Gährungen von fermentativer Umwandlung durch Wanderung von Sauerstoff nach dem einen Ende des Moleküls bei gleichzeitiger Reduction der anderen Seite desselben. Meine Angabe ist richtig angeführt, enthält aber offenbar etwas ganz anderes, als was Hr. Traube sagt. Nirgends habe ich etwas von Uebertragung gebundenen Sauerstoffs gesagt, während der Kern von Hrn. Traube's sogenannter Theorie ist: 1) das Ferment entzieht dem Körper Sauerstoff und 2) giebt es den Sauerstoff an einen Theil des Körpers wieder ab. Meine Angaben schweigen völlig über die Art, wie das Ferment angreift und ich habe gerade bezüglich der Hypothesen von Hrn. Traube in meinem Buche solche Versuche, ihre Wirkung erklären zu wollen, als noch nicht ausführbar bezeichnet [1]). Die Vorstellung, die wir bezüglich der Wirkung der Fermente vorläufig die zweckmässigste scheint, schliesst sich an die Ansichten an, welche Kekulé, [2]) wie ich glaube, zuerst in seiner wichtigen bahnbrechenden Arbeit über die Constitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen in demselben Jahre ausgesprochen hat, in welchem die Abhandlung von Hrn. Traube erschienen ist, dass nämlich die Körper, welche chemisch aufeinander wirken, sich zunächst zu grösseren Molekülen zusammenlagern, durch die dabei in- und aufeinander einwirkenden Atome der Zusammenhalt der bis dahin bestehenden Atomgruppen gelockert und je nach den Verhältnissen gelöst werde. Man kann sich denken, dass das Ferment mit dem gährungsfähigen Stoff sich vereinigt und durch eine

[1]) Hoppe-Seyler. Physiologische Chemie Thl. 1, Berlin 1877, S. 114.
[2]) Liebig's Ann. Bd. 106, S. 140.

Massenwirkung des Wassers das so entstandene combinirte Molekül unter Regeneration des Ferments in die Gährungsprodukte zerlegt werde. Solche Speculationen scheinen mir aber so lange nutzlos, bis sie selbst oder die aus ihnen sich nothwendig ergebenden Consequenzen einer experimentellen Prüfung unterworfen werden können. Die Ideen von Hrn. Traube in dieser Richtung habe ich für naturgemäss nicht halten können. Er hat die Sauerstoffübertragung nicht zuerst aufgestellt, sondern sie von Schönbein, der durch andere, nicht hierher gehörige Beobachtungen bekanntlich zu ihrer Annahme gedrängt war, überkommen und hat sie nun für die Gährungen anzuwenden gesucht und dies scheint mir eben ein verfehlter Versuch, der neue Räthsel schafft und nichts erklärt.

Trotz dieser fundamentalen Verschiedenheit in den Ansichten über die Ursache hätte ich dennoch Hrn. Traube's Abhandlung erwähnt, wenn er hinsichtlich der Produkte der Gährungen bestimmte Beziehungen wirklich nachgewiesen hätte. Er spricht von Reduction einerseits, Oxydation andererseits, aber der einzige wirklich concrete Fall, auf den er sich bezieht, ist die Bildung von Alkohol und Kohlensäure aus Zucker. Diesen kannte man schon hinreichend und im Uebrigen gab er vage Vermuthungen, und dies konnte nicht anders sein, weil die innere Constitution der Kohlehydrate, organischen Säuren u. s. w. erst nach 1858 allmälig mehr und mehr erkannt ist. Soviel mir bekannt, hat Hr. Traube auch später diese sich allmälig erschliessenden Kenntnisse nicht für diesen Zweck verwerthet. Ohne irgend einen erkennbaren Grund vermuthete er, dass die Ameisensäure durch die Fäulniss zu CO_2 „verbrannt" werde. Popoff und ich wurden durch die Untersuchung der Sumpfgasbildung aus Cellulose auf die Untersuchung der Gährung des ameisensauren Kalks geführt und sie ergab mir die Basis für meine ganze Betrachtung der Fäulnissprocesse, ohne dass ich von den Angaben des Hrn. Traube auch nur das Geringste hätte verwenden können, Das Resultat der Vergleichung habe ich in den Worten dargelegt: „die Wanderung des Sauerstoffs von den Wasserstoff- an die Kohlenstoff-Atome, welche für diese grosse Classe von wichtigen Processen das eigentlich Characteristische darstellt". Nirgends meines Wissens hat Hr. Traube eine derartige Schlussfolgerung gezogen. Sehr auffallend ist es, dass Hr. Traube diesen mit gesperrten Lettern gedruckten Passus in meiner Abhandlung übersehen hat, denn er sagt in einer Anmerkung (S. 1988), in meiner Abhandlung hätte ich von Wanderung des Sauerstoffs nach dem einen, von Wasserstoff nach dem anderen Ende gesprochen, „in dem Lehrbuch ist dieser Ausdruck in Uebergang von Sauerstoff von Wasserstoff- an Kohlenstoffatome umgeändert." Wenn er in meiner Abhandlung den einen Passus sah, konnte ihm der andere nicht entgehen, denn sie stehen nur 10 Zeilen von einander entfernt. Ich

weiss mir dies Versehen von Hrn. Traube nicht zu erklären, nehme aber jede Entschuldigung aus Achtung vor den Verdiensten des Hrn. Traube, die ich stets offen anerkannt habe, unbedingt an.

Vom zweiten Punkt, in welchem sich unsere Ansichten begegneten, sagt er, dass „von mir auch die active Betheiligung des Wassers an den Gährungsprocessen als wesentlich hingestellt werde.“ Ich muss darauf erwidern, dass dies von mir unzweifelhaft geschehen ist aber in ganz anderer Weise als von ihm, denn nach seiner Hypothese lieferte das Wasser dem Fermente nur den Sauerstoff. Dass das Wasser sich an Gährungsprocessen betheiligt, hat man längst vor dem Erscheinen der „Theorie der Fermentwirkungen“ gewusst, und wie es sich betheiligt, hat man durch die chemische Erforschung der Constitution der Anhydride und der Hydrate der Alkohole und Säuren und des inneren Bau's organischer Stoffe überhaupt mehr und mehr kennen gelernt, ich habe hier nur gesammelt und verglichen und mit Rücksicht auf diese als bekannt vorausgesetzte Factoren, gestützt auf die nicht schwierig zu deutende Gährungszersetzung des ameisensauren Kalks, die Gährungsprocesse zu verfolgen gesucht; Hrn. Traube's Arbeiten konnten mir auch in dieser Beziehung in keiner Weise von Nutzen sein.

Schliesslich kämpft Hr. Traube gegen die Identificirung von Lebensprocessen und Fäulniss. Ich habe in meiner Abhandlung und in dem Lehrbuche diese Processe nirgends identificirt, nur ihre Analogien hervorgehoben.

Da ich nicht glaube, dass aus weiteren derartigen Controversen ein Nutzen für die Wissenschaft erwachsen könnte, und da Prioritätsstreitigkeiten den Lesern der Berichte nur entweder gleichgültig oder peinlich sein können, halte ich es für meine Pflicht zu erklären, dass ich auf etwaige weitere Angriffe von Hrn. Traube in dieser Sache nicht antworten werde.

---

16. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Pinakone und Pinakoline.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Benzpinakoline. In unserer ersten Mittheilung (diese Berichte X, 1473) haben wir ein Pinakolin $C_{26}H_{20}O$ beschrieben, welches aus dem Benzpinakon durch Einwirkung wasserentziehender Mittel dargestellt wurde. Dasselbe Pinakolin haben wir jetzt auch direct aus dem Benzophenon durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhalten. Die Bildung desselben geht am leichtesten vor sich, wenn man das Benzophenon in nicht zu viel Alkohol löst und mit

überschüssigem Zink und Salzsäure erhitzt; sie ist unter diesen Bedingungen in der Regel nach 16--20stündigem Kochen beendet, während bei Anwendung verdünnter Lösungen die Einwirkung längere Zeit fortgesetzt werden muss.

Bei den meisten Versuchen erhielten wir das Pinakolin direct in reinem Zustande, nur wenn die Reaction zu frühe unterbrochen oder wenn in verdünnterer Lösung gearbeitet wurde, war dasselbe von einem zweiten, gleich zusammengesetzten Körper begleitet, welcher bei etwa 158—159° schmolz und durch Acetylchlorid glatt in die erstere bei 178—179° schmelzende Verbindung übergeführt wurde. Dieser Körper wird ohne Frage dem α-Tolylphenylpinakolin Thörner's entsprechen und das Benzophenon verhält sich demnach Zink und Salzsäure gegenüber genau wie das p-Tolylphenylketon; es liefert zwei isomere Verbindungen, welche um H_2O ärmer sind wie das entsprechende Pinakon. Der Einfachheit wegen wollen wir beide Verbindungen vorläufig als α- und β-Pinakolin bezeichnen.

Bei der erwähnten Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzophenon haben wir dann noch wiederholt das Auftreten grösserer Mengen von Benzpinakon beobachtet, eine Beobachtung, welche insofern Bedeutung hat, als sie zeigt, dass Pinakone als Zwischenprodukte bei der directen Bildung von Pinakolinen aus Ketonen auftreten.

1) β-Pinakolin. Für diese Verbindung haben wir in unserer oben citirten Mittheilung die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C\cdots CO\cdots C_6H_5$$

aufgestellt, welche sich in der That durch unsere weiteren Versuche als die richtige erwiesen hat. Das Verhalten des Körpers bei der Oxydation, sowie namentlich die überaus glatte Spaltung beim Erhitzen mit Natronkalk können keinen Zweifel an der Richtigkeit derselben aufkommen lassen.

Bei der Oxydation lieferte das β-Pinakolin Benzoësäure und Triphenylcarbinol:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C.OH,$$

aber keine Triphenylessigsäure, es weicht also in seinem Verhalten von den correspondirendem Pinakolinen der Fettreihe ab und schliesst sich den gewöhnlichen aromatischen Ketonen an. Die Oxydation lässt sich indessen nur mit Eisessig und Chromsäure ausführen, wobei ein grosser Theil des Triphenylcarbinols zu Benzophenon weiter oxydirt wird und nur bei genügender Vorsicht ist es möglich, grössere Mengen des Carbinols zu erhalten. In den Eigenschaften stimmte

das letztere vollständig mit dem von Hemilian[1]) durch Oxydation von Triphenylmethan erhaltenen Körper überein.

Glatter verläuft die Spaltung beim Erhitzen des Pinakolins mit Natronkalk auf etwa 300°; hierbei wird ebenfalls der Rest $CO \cdots C_6H_5$ losgetrennt und in Benzoësäure übergeführt, während gleichzeitig Triphenylmethan entsteht.

$$(C_6H_5)_3C \cdots CO \cdots C_6H_5 + NaOH = (C_6H_5)_3CH + C_6H_5COONa.$$

Das erhaltene Triphenylmethan zeigte alle für diesen Kohlenwasserstoff charakteristischen Eigenschaften.

Endlich haben wir noch das β-Pinakolin der Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure unterworfen und dadurch einen Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{22}$ erhalten, dem natürlich die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle C \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$$

(unsymmetrisches Tetraphenyläthan oder Triphenylbenzylmethan) zukommen muss.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich, weniger leicht in heissem Alkohol oder heisser Essigsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Aus einer Lösung in Benzol krystallisirt er in schönen, glasglänzenden, rhombischen Täfelchen, welche beim Liegen an der Luft rasch undurchsichtig werden und zu feinem Pulver zerfallen. Aus heissem Alkohol werden prachtvolle, lange, weisse Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—206°; in hoher Temperatur sublimirt der Kohlenwasserstoff und bildet ein aus flachen glänzenden Nädelchen bestehendes Sublimat.

Diesen Körper haben schön verschiedene Chemiker unter Händen gehabt, doch ist die wahre Natur desselben bis jetzt nicht erkannt worden. Graebe[2]) erhielt ihn durch Erhitzen von Benzpinakon mit Phosphor und HJ und führt ihn als symmetrisches Tetraphenyläthan auf. Letzteres kann aber hierbei nicht entstehen, da, wie wir gezeigt haben, das Benzpinakon durch HJ leicht in β-Pinakolin übergeführt wird; ein nach Graebe's Angabenangestellter directer Versuch ergab denn auch in der That den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff. Dann haben noch Städel[3]) und Sagoumenny[4]) Angaben über einen Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{22}$ gemacht; ersterer erhielt ihn durch Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub, letzterer stellte ihn durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzhydrol dar und erklärte ihn auf Grund eines directen Vergleiches für iden-

[1]) Diese Berichte VI, 751.
[2]) Diese Berichte VIII, 1055.
[3]) Diese Berichte IX, 562.
[4]) Ann. Chem. 184, 176.

tisch mit einem früher von Linnemann[1]) erhaltenen Kohlenwasserstoff: $C_{26}H_{20}$, während Städel letzteren für Tetraphenyläthylen hält und den von ihm und von Sagoumenny dargestellten Körper für identisch mit Graebe's Kohlenwasserstoff erklärt.

Die oben angegebenen Eigenschaften des betreffenden Körpers lassen eine Identität desselben mit dem von Sagoumenny dargestellten kaum zweifelhaft erscheinen und so dürfte zur Zeit ein symmetrisches Tetraphenyläthan unbekannt sein und Städel's und Sagoumenny's Reaction müssten sich unter Verschiebung der Phenylgruppen vollzogen haben.

Zweifelhaft könnte noch Linnemann's Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ erscheinen, doch ist wohl Sagoumenny's Ansicht, dass derselbe $C_{26}H_{22}$ sei, die richtige, da das Tetraphenyläthylen von Behr[2]) ganz andere Eigenschaften zeigt.

2) α-Pinakolin. Wie schon oben erwähnt wurde, wird diese Verbindung neben dem β-Pinakolin gebildet, wenn die Einwirkung von Zink und Salzsäure in verdünnter Lösung stattfindet. Die besten Resultate erhielten wir, als wir eine 5 pCt. alkoholische Benzophenonlösung (96 pCt. Alkohol) zu einer in heftiger Wasserstoffentwicklung begriffenen Mischung von Zink und concentrirter Salzsäure setzten und nach Hinzufügen von mehr Salzsäure 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzten. Aber auch so wird immer noch erheblich β-Pinakolin gebildet, von dem die α-Modification durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol getrennt werden muss. Es ist uns nicht gelungen, direct ein reines α-Pinakolin aus Benzophenon zu gewinnen, wie sich dieses bei dem Tolylphenylketon erreichen lässt.

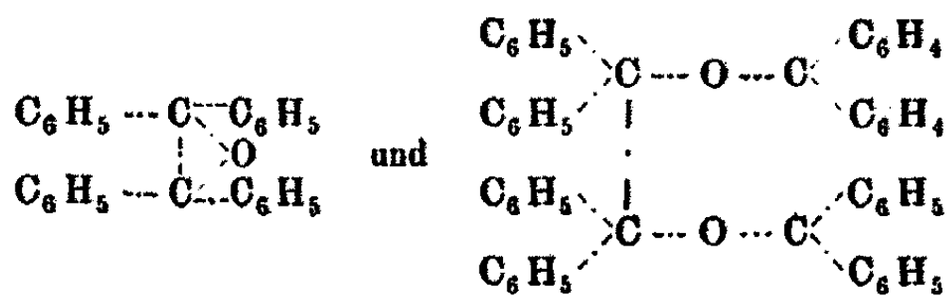
Das α-Pinakolin löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und heissem Eisessig; weniger leicht löslich ist es in heissem Alkohol und kaltem Eisessig, sowie in Ligroïn. Es schmilzt bei 158—159° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur ist es nicht unzersetzt flüchtig. Aus heissem Alkohol krystallisirt das α-Pinakolin in sehr feinen, flachen Nadeln, welche unter dem Mikroscop gekreuzt oder fächerförmig aneinander gereiht erscheinen; gleichzeitig lassen sich auch anders gestaltete, warzenförmig gruppirte Nadeln beobachten.

Das Aussehen unserer Verbindung ist sonach kein gleichförmiges, doch haben wir durch häufiges Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln weder eine Aenderung des Aussehens, noch des Schmelzpunktes erreichen können. Von Acetylchlorid und Benzoylchlorid wird das α-Pinakolin schon bei gelinder Wärme in die β-Modification übergeführt. In derselben Weise wirken conc. HCl oder HJ

[1]) Ann. Chem. 133, 24.
[2]) Diese Berichte VI, 751.

bei 150—160°. Auch längeres Kochen mit Zink und Salzsäure bewirkt diese Umwandlung.

Eine Constitutionsformel dürfte mit Sicherheit für diese Verbindung, wie überhaupt für die α-Pinakoline zur Zeit nicht aufgestellt werden können; die analoge Verbindung aus dem Tolylphenylketon ist früher von Thörner als inneres Anhydrid des zugehörigen Pinakons angesehen worden und eine gleiche Ansicht haben Breuer und Zincke über die aus Hydro-, u-Isohydrobenzoïn sich bildenden, möglicherweise in die Classe der α-Pinakoline gehörenden Verbindungen ausgesprochen[1]), doch darf nicht ganz ausser Acht gelassen werden, dass in den α-Pinakolinen die wahren Aether der Pinakone vorliegen können, so dass in unseren speciellen Falle die Formeln:



als gleichberechtigt hingestellt werden müssen; beide lassen den Uebergang in die β-Modification zu und beide lassen als einziges Oxydationsprodukt Benzophenon erkennen.

Wir haben diese Oxydation auch ausgeführt, aber nicht die berechnete Menge an Benzophenon erhalten. 1.5 Gr. lieferten 0.9 Gr., während gleichzeitig β-Pinakolin auftrat. Ob letzteres nun bei der Oxydation entstanden oder schon dem α-Pinakolin beigemengt war, können wir nicht entscheiden, ganz unmöglich wäre das letztere nicht, da, wie schon oben erwähnt, das Aussehen kein einheitliches ist und wir ferner beim Erhitzen des α-Pinakolins mit Natronkalk Triphenylmethan erhielten.

Das Erhitzen mit Natronkalk haben wir in der Hoffnung unternommen, Aufschlüsse über die Structur des α-Pinakolins zu erhalten und scheint hierzu in der That Aussicht vorhanden zu sein. Als Hauptprodukt der Reaction haben wir einen bei 236—237° schmelzenden, schön krystallisirenden Körper erhalten, dessen weitere Untersuchung vielleicht ein Licht auf die Constitution der α-Pinakoline wirft[2]).

Tolylphenylpinakoline. Die beiden aus dem Tolylphenylketon durch Einwirkung von Zink und Salzsäure sich bildenden Pina-

[1]) Vergleiche auch die folgende Abhandlung.

[2]) Nach einer vorläufigen Probe verhält sich das α-Tolylphenylpinakolin ganz analog, es liefert eine bei 186—187° schmelzende Verbindung.

koline sind bereits von dem Einen von uns[1]) eingehend beschrieben worden. Für das α-Pinakolin wurde die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdots C \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 \\ \vdots \quad O \\ C_6H_5 \cdots C \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 \end{array}$$

angenommen, doch erscheint es uns jetzt fraglich, ob diese Formel die richtige ist, da nach dem oben Gesagten die α-Pinakoline möglicherweise die wirklichen Aether der Pinakone und nicht die innern Anhydride derselben sind.

Für das β-Pinakolin wurde durch Oxydationsversuche[2]) die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \cdots CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdots C \cdots CO \cdots C_6H_6 \\ \vdots \\ C_6H_4 \cdots CH_3 \end{array}$$

wahrscheinlich gemacht und die weiteren Versuche haben diese Formel denn auch in der That bestätigt; durch Erhitzen des β-Pinakolins mit Natronkalk auf 300° erhielten wir Benzoësäure und keine Toluylsäure neben einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$. Letzterer muss natürlich durch

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdots CH \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_4 \cdots CH_3 \end{array}$$

ausgedrückt werden, wäre also als Ditolylphenylmethan zu bezeichnen. Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten, glasglänzenden Prismen oder feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche bei 55—56° schmelzen. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist er sehr leicht löslich, weniger leicht löst er sich in Ligroïn, kaltem Alkohol und Eisessig.

---

[1]) Ann. Chem. 189, 110.

[2]) Nach den jetzt bei dem β-Benzpinakolin gemachten Erfahrungen kann übrigens die Oxydation nicht so verlaufen, wie es früher angenommen wurde; die Bildung einer Ditolylphenylessigsäure erscheint unwahrscheinlich, obgleich die Analysen für eine derartige Säure stimmende Zahlen ergeben haben. Bei der Oxydation wird auch hier zuerst ein Carbinol

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \cdots CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdots C \cdots OH \\ \vdots \\ C_6H_4 \cdots CH_3 \end{array}$$

entstehen, welches bei weiterer Oxydation in eine Mono- und Dicarbonsäure übergehen kann. Versuche, dieses Carbinol darzustellen, haben kein günstiges Resultat ergeben, das Carbinol wurde bis jetzt nur in Form eines farblosen Harzes erhalten. Constatirt haben wir bei dieser Oxydation noch, dass keine Terephtalsäure gebildet wird, was der Fall sein müsste, wenn dem β-Pinakolin die zweite noch mögliche Formel zukäme.

In unserer ersten Mittheilung haben wir dann noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Pinakoline sich auch direct aus Hydrol und Keton durch Wasserentziehung bilden könnten z. B.

$$\underset{\text{Benzophenon.}}{C_{13}H_{10}O} + \underset{\text{Benzhydrol.}}{C_{13}H_{12}O} - H_2O = \underset{\text{Benzpinakolin.}}{C_{26}H_{22}O}$$

Namentlich für die α-Pinakoline — dieselben als innere Anhydride aufgefasst — liegt eine derartige Annahme sehr nahe, weniger ist dadurch für die β-Pinakoline gewonnen, deren Bildung, auch wenn sie direct aus Keton und Hydrol erfolgen sollte, immer auf eine Umlagerung zurückgeführt werden muss.

Wir haben nun eine ganze Reihe von Untersuchungen angestellt, um zu entscheiden, ob die Reaction im Sinn obiger Gleichung verläuft oder nicht, ohne jedoch zu einem sicheren Resultat gekommen zu sein.

Wir haben Gemische von Benzophenon und Benzhydrol, theils durch Schmelzen von Benzpinakon dargestellt, theils durch Mischen der Componenten erhalten, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, längere oder kürzere Zeit, bei höherer oder niederer Temperatur der Einwirkung von Chlorzink und von Salzsäure ausgesetzt, ohne Pinakoline zu bekommen. Nur in zwei Fällen (alkoholische Lösung und Chlorzink) haben wir überhaupt Einwirkung wahrgenommen, einmal haben wir einen bei 196° schmelzenden Körper erhalten, das andere Mal kleine Quantitäten von Benzpinakon.

Bei weitem günstiger sind die Versuche bei dem Tolylphenylketon ausgefallen. Unter ganz verschiedenen Bedingungen haben wir hier, sowohl bei Gegenwart von Salzsäure als auch von Chlorzink die Bildung von α-Pinakolin beobachtet, dem in einzelnen Fällen Pinakon beigemengt war. Demnach will es scheinen, als ob aus Hydrol und Keton unter dem Einfluss von Chlorzink oder Salzsäure sich α-Pinakoline bilden können, doch zeigt die gleichzeitige Bildung von Pinakon, dass das letztere wohl als erstes Produkt angesehen werden muss.

Die Versuche in dieser Reihe sind allerdings nur mit geschmolzenem Pinakon ausgeführt, da das Tolylphenylhydrol zur Zeit noch unbekannt ist und insofern nicht absolut beweisend, da sich ein Theil des Pinakons der Spaltung entzogen haben könnte [1]).

[1]) Wir haben versucht, durch Erhitzen des Tolylphenylketons mit alkoholischem Kali das Hydrol darzustellen, anscheinend mit Erfolg, denn der erhaltene Körper gab mit Keton zusammen in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Chlorzink α-Pinakolin.

17. A. Breuer u. Th. Zincke: Ueber die aus Hydro- und Isohydrobenzoïn durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entstehenden Körper.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir in diesen Berichten (1876, S. 1769) eine kurze Mittheilung über die beim Kochen von Hydro- und Isohydrobenzoïn mit verdünnter Schwefelsäure sich bildenden Verbindungen gemacht. Wir haben constatirt, dass jeder der beiden Alkohole zwei Verbindungen — eine flüssige und eine feste — liefert, welche sämmtlich nach der empirischen Formel $C_{14}H_{12}O$ zusammengesetzt sind und welche daher einem Austritt von Wasser ihre Entstehung zu verdanken scheinen.

Die aus beiden Alkoholen entstehenden flüssigen Verbindungen schienen uns in jeder Beziehung identisch zu sein und haben wir sie, da sie durch Oxydation leicht und glatt in Benzophenon übergingen, beide für den Aldehyd der Diphenylessigsäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH\cdots COH$$

angesehen, dessen Bildung aber nicht durch einen einfachen Austritt von H_2O, sondern nur durch eine gleichzeitige Umlagerung entsprechend den Pinakolinbildungen zu Stande kommen kann.

Die neben jenem Aldehyd aus den genannten 2 werthigen Alkoholen entstehenden festen Verbindungen differiren in ihren äusseren Eigenschaften, in Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit, doch haben wir auf Grund verschiedener Betrachtungen chemische Identität angenommen und beide vorläufig durch die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdots CH \\ C_6H_5\cdots CH \end{matrix}\!\!>O$$

ausgedrückt.

Wir haben sie also als einfache Anhydride der beiden physikalisch verschiedenen aber chemisch identischen Alkohole — Hydro- und Isohydrobenzoïn — aufgefasst oder mit andern Worten als zwei verschiedene Modificationen eines Aethylenoxydes, in welchen 2 H durch $2\,C_6H_5$ ersetzt worden sind.

Unsere weiteren Untersuchungen haben die eben erörterten Annahmen im Allgemeinen bestätigt; sie lassen mit ziemlicher Sicherheit die chemische Identität sowie die Natur der flüssigen Verbindungen erkennen, geben jedoch noch nicht genügende Anhaltspunkte, um die gleichzeitig entstehenden festen Substanzen definitiv zu formuliren, wenn sie auch über die chemische Identität der letzteren kaum einen Zweifel lassen können.

Zur sicheren Feststellung der oben für die flüssigen Körper gegebenen Formel schien uns die Ueberführung derselben in Diphenylessigsäure durchaus geboten, doch haben wir in glatter Weise eine solche nicht erreichen können. Alle Oxydationsmittel, welche wir gleichzeitig bei beiden Oelen anwandten, führten meistens Bildung von Benzophenon herbei, so z. B. Silberoxyd, verdünnte Salpetersäure, verdünnte Chromsäure, übermangansaures Kali, während ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels die Bildung von harzigen Produkten veranlasste. Die leichte Reducirbarkeit einer ammoniakalischen Silberlösung lässt übrigens die Aldehydnatur der betreffenden Körper erkennen und auch das Verhalten gegen saures schwefligsaures Natron führt zu demselben Ergebniss Beide Oele verbinden sich mit diesem Reagenz zu feinen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln, aus denen die ursprünglichen Verbindungen durch Zusatz von kohlensaurem Natron als farblose, stark lichtbrechende Oele abgeschieden werden können.

Da somit die Verbindungen als Aldehyde charakterisirt waren, so haben wir noch versucht, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—130° Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution derselben zu gewinnen. Bekanntlich geben aromatische Aldehyde, wie Bittermandelöl und Cuminol, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali die zugehörigen Alkohole und Säuren und man nimmt wohl allgemein an, dass diese Reaction für sämmtliche aromatischen Aldehyde Gültigkeit habe. Wir erwarteten also aus unseren Verbindungen einerseits Diphenylessigsäure, andererseits Diphenyläthylalkohol zu erhalten. Die Reaction verläuft jedoch hier keineswegs glatt, sondern es entsteht eine ganze Anzahl von Verbindungen. Neben harzigen, nicht weiter beachteten Körpern bildet sich als Hauptprodukt Benzhydrol, welches wir durch Analyse und Ueberführung in den Bernsteinsäureäther charakterisirt haben; ferner wurde Diphenylmethan beobachtet, welches bei einigen Versuchen sogar in vorwiegender Menge auftrat, während Verbindungen von saurem Charakter nur in geringerer Menge nachgewiesen werden konnten.

Isolirt haben wir kleine Quantitäten von Benzoësäure neben einer zweiten aus heissem Wasser in langen, bei 142—145° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Säure, welche bei der Oxydation in Benzophenon überging, also wohl als Diphenylessigsäure [1]) angesehen werden darf. Ausserdem waren noch Säuren der Fettreihe entstanden und ein bisjetzt noch nicht weiter studirter Körper, welcher anfangs in das Barytsalz des Säuregemisches überging, beim Behandeln der abgeschiedenen Säuren mit Ammoniak aber ungelöst blieb.

[1]) Der Aldehyd aus Isohydrobenzoïn lieferte die Säure leichter in reinem Zustande wie die correspondirende Verbindung aus Hydrobenzoïn, hier wurde sie anfangs ölig und nur allmälig festwerdend erhalten.

Die hier beobachtete Bildung der Diphenylessigsäure dürfte genügen, um für die in Rede stehenden Verbindungen die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH\text{---}COH$$

definitiv anzunehmen; dieselbe lässt den leichten Uebergang in Benzophenon bei Einwirkung oxydirender Mittel voraussehen und giebt auch bis zu einem gewissen Grad Aufklärung über die Bildung von Benzhydrol und Diphenylmethan. Man könnte vielleicht annehmen, dass das alkoholische Kali zuerst durch oxydirende Wirkung kleine Mengen von Diphenylessigsäure neben Benzophenon bilde, welch letzteres dann durch Reduction in Benzhydrol und Diphenylmethan überzugehen vermöge. Da wir jedoch bei keinem Versuch Benzophenon nachweisen konnten, so erscheint es uns wahrscheinlicher, dass der grösste Theil des Aldehyds eine Spaltung im Sinne der folgenden Gleichung erleidet:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH\text{---}COH \;=\; \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH + COH.$$

Die erstere Gruppe kann durch Addition von H in Diphenylmethan, durch Addition von OH in Benzhydrol übergehen, während die Gruppe COH sich zu Ameisensäure oder Kohlensäure oxydiren würde [1]).

Dass die Aldehyde sehr leicht eine Spaltung erleiden, zeigt sich beim Aufbewahren derselben; nach einiger Zeit scheiden sich kleine glänzende Kryställchen ab, während sich gleichzeitig ein sehr stechender Geruch bemerkbar macht und darüber gehaltenes blaues Lackmuspapier geröthet, ammoniakalisches Silberpapier geschwärzt wird. Aus beiden Aldehyden haben wir die Krystalle abgeschieden, die aus Hydrobenzoïn schmelzen bei 212—214°, die aus Isohydrobenzoïn bei 167—168°. Vielleicht findet hier eine Spaltung in

$$HCOH \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C$$

statt, und letzteres verbindet sich dann mit sich selbst zu Tetraphenyläthylen? Hervorgehoben muss der verschiedene Schmelzpunkt der Krystalle werden; derselbe dürfte wohl gegen die absolute Identität (nicht gegen die chemische) der Aldehyde sprechen. Leider ist das Material so schwer zugänglich, dass wir diese freiwillige Zersetzung noch nicht weiter haben verfolgen können.

Die aus den beiden Stilbenalkoholen durch Einwirkung von ver-

[1]) Diphenyläthylalkohol kann natürlich bei einem solchen Verlauf der Reaction nicht entstehen und haben wir auch in der That keinen derartigen Körper nachweisen können.

dünnter Schwefelsäure entstehenden festen Verbindungen[1]) haben wir wie oben erwähnt als substituirte Aethylenoxyde aufgefasst. War diese Auffassung die richtige, so durfte erwartet werden, dass die betreffenden Körper, welche wir der Kürze wegen als Anhydride bezeichnen wollen, durch Addition von Säuren oder Säureanhydriden in Aetherarten der zugehörigen Alkohole, durch Einwirkung von PCl_5 aber in Chlorderivate des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs übergehen würden.

Wir haben die Einwirkung von Essigsäure und Benzoësäure, ferner die der entsprechenden Anhydride, sowie die des Phosphorpentachlorids untersucht, konnten aber nur mit dem letzteren Reagenz einigermassen befriedigende Ergebnisse erzielen.

Benzoësäure wirkte selbst bei einer Temperatur von 230—240° kaum ein; nur aus dem Hydrobenzoïnanhydrid konnten wir neben grösseren Mengen von Bittermandelöl und Stilben in kleiner Menge einen bei 244—245° schmelzenden Körper (Hydrobibenzoat?) gewinnen, während das Iso-Anhydrid bei derselben Temperatur nur Stilben und Bittermandelöl gab. Letztere sind natürlich in beiden Fällen nur in Folge der angewandten hohen Temperatur aus den Anhydriden entstanden. Günstiger, namentlich bei dem Hydro-Anhydrid, verlief die Einwirkung von Essigsäure; schon beim Erhitzen auf 160—170° fand reichliche Bildung von Hydrobiacetat (Schmpkt. 134°) statt; das Iso-Anhydrid lieferte dagegen erst gegen 250° ein Produkt, welches neben Stilben und Bittermandelöl harzige Körper enthielt, die beim Verseifen Spuren von Isohydrobenzoïn lieferten. Ganz ohne Einwirkung auf beide Alkohole zeigten sich die Anhydride der Essigsäure und Benzoësäure.

Fünffach Chlorphosphor reagirte unter Bildung von $POCl_3$ schon bei gelinder Wärme auf beide Anhydride; aus beiden erhielten wir das bekannte bei 192° schmelzende Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$[2]); ausserdem hatten sich in beträchtlicher Menge halb flüssige, angenehm riechende Körper gebildet. Mit essigsaurem Silber in Eisessiglösung behandelt, gaben die letzteren reichliche Quantitäten von Hydro- und Isohydrobenzoïn, mussten also im Wesentlichen ebenfalls aus einem Chlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ bestehen. Bei den ersten vorläufigen Versuchen mit Iso-Anhydrid erhielten wir übrigens nicht das bei 192° schmelzende Chlorid, sondern ein anderes, in dicken compacten Formen krystallisirendes, dessen Schmelzpunkt bei 152—154° lag; bei allen späteren

[1]) Dem schon früher über die Eigenschaften der Anhydride Gesagten, können wir noch das Folgende hinzufügen. Beide Anhydride erstarren nach dem Schmelzen amorph und lösen sich dann sehr leicht in Aether, scheiden sich aber sofort im krystallisirten Zustande wieder ab. Bei 150—160° beginnen beide sich zu zersetzen, als Spaltungsprodukte treten Stilben und Bittermandelöl auf, bei 180—200° geht diese Spaltung rascher vor sich. Ein Uebergang des einen Anhydrids in das andere während des Erhitzens findet nicht statt.

[2]) Diese Berichte X, 1002.

Versuchen haben wir leider dieses Chlorid nicht wieder erhalten können. Das Auftreten desselben verdient insofern grosses Interesse, als durch die Versuche von Lehmann, sowie des Einen von uns die Existenz eines dritten Stilbenchlorids wahrscheinlich gemacht worden ist[1]).

Diese Beobachtungen lassen mit einiger Sicherheit erkennen, dass bei der Bildung dieser sog. Anhydride keine Verschiebung der Kohlenstoffgruppen stattgefunden hat, sie geben aber noch keinen genügenden Aufschluss über die Stellung des Sauerstoffs und lassen es namentlich unentschieden, ob die betreffenden Verbindungen durch $C_{14}H_{12}O$ oder $C_{28}H_{24}O_2$ ausgedrückt werden müssen. Wir haben desshalb beide noch der Oxydation mit Chromsäure, sowie der Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff unterzogen, um einerseits zu Spaltungsprodukten, andrerseits durch Ersetzung des O durch H zu dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gelangen.

Die Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff verläuft bei mehrstündigem Erhitzen auf 180—200° ziemlich glatt; neben kleinen Mengen öliger und harziger Verbindungen erhält man aus beiden Körpern Dibenzyl.

Weniger einfach verläuft die Oxydation. Wir hatten eine leicht eintretende Oxydation zu Bittermandelöl und weiter zu Benzoësäure erwartet, und würden darin eine Bestätigung der Formel $C_{14}H_{12}O$ gesehen haben. Statt dessen zeigten sich beide Verbindungen sehr beständig, so dass wir zur Oxydation Chromsäure und Eisessig anwenden mussten. Hierbei erhielten wir allerdings Benzoësäure, aber doch nur als Nebenprodukt oder weiteres Zersetzungsprodukt; als Hauptprodukt der Oxydation lieferten beide Anhydride ein und dieselbe Verbindung, welche zahlreichen Analysen zufolge die Formel $C_{28}H_{22}O_3$ zukommen muss.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Aether und Ligroin schwer löslich, in Benzol und heissem Eisessig leicht löslich. Aus heissem Alkohol scheidet sie sich in feinen, weissen, leichten Nädelchen ab, welche bei 154.5—155° schmelzen. Durch längeres Kochen mit Eisessig und Chromsäure wird sie in eine andere Verbindung übergeführt, welche bei etwa 97—98° schmilzt und aus Alkohol oder Aether in sehr schönen Krystallen erhalten werden kann. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$ mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° tritt Reduction ein, man erhält reichliche Quantitäten von Dibenzyl, aber gleichzeitig noch einen zweiten Körper, welcher der Formel $C_{15}H_{13}O_2$ entspricht. Derselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Er wird am besten aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol oder aus heissem alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. Aus dem letztern Lösungsmittel krystallisirt er in feinen, glänzenden

[1]) Diese Berichte X, 1002.

Blättchen, welche sich häufig zu langen, flachen Nadeln aneinander reihen, aus Ligroin und Benzol in compacten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 144—145.5°. Kochen mit Chromsäure und Eisessig oxydirt ihn zu Benzophenon.

Merkwürdigerweise findet sich der Körper $C_{15}H_{13}O_2$ auch unter den Oxydationsprodukten der Anhydride; namentlich das Hydro-Anhydrid lieferte ihn in etwas grösserer Menge, während das Iso-Anhydrid nur Spuren gab.

Das gleiche Verhalten beider Anhydride bei der Oxydation darf wohl als Beweis für die chemische Identität derselben angesehen werden, für welche Annahme auch ihr Verhalten gegen PCl_5 spricht, während sich nicht verkennen lässt, dass die ungleiche Additionsfähigkeit damit nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen ist. Es dürfte indessen als verfrüht erscheinen, näher auf dieses Capitel einzugehen; auch eine specielle Discussion über die den verschiedenen Verbindungen beizulegenden Formeln erscheint unzweckmässig, nur darauf wollen wir hinweisen, dass die Bildung der Verbindungen $C_{28}H_{22}O_3$ und $C_{15}H_{12}O_3$ gegen die Annahme der Formel $C_{14}H_{12}O$ für die Anhydride spricht, diese Formel muss vielmehr verdoppelt werden und die Anhydride würden dann als die wirklichen Aether der 2werthigen Alkohole erscheinen, womit auch das Verhalten gegen PCl_5 in Uebereinstimmung steht. Bei der Bildung von $C_{28}H_{22}O_3$ werden einfach 2 H durch 1 O ersetzt, während die zweite Verbindung $C_{15}H_{13}O_2$ nur durch tiefer greifende Zersetzung und Umlagerung (die Oxydation zu Benzophenon beweist dies letztere) sowohl aus den Aethern als aus deren Oxydationsprodukt entstanden sein kann.

Vielleicht stehen auch die hier beschriebenen Verbindungen mit den Lepidenderivaten in nahem Zusammenhang; beide Reihen enthalten C_{28} und differiren nur mit der Anzahl der H-atome; wir hoffen, dass bereits begonnene Versuche darüber Aufklärung geben werden.

Die aus den Stilbenalkoholen durch Austritt von H_2O sich bildenden Verbindungen können, wie wir früher gezeigt haben, auch als Pinakoline aufgefasst werden. Die festen Verbindungen würden dann den α-Pinakolinen, die flüssigen den β-Pinakolinen zugezählt werden müssen. Nach den Untersuchungen von Thörner u. Zincke sind die α-Pinakoline einerseits durch ihre leichte Ueberführbarkeit in die β-Verbindung, andererseits durch ihr Verhalten bei der Oxydation — sie gehen in das ursprüngliche Keton zurück — charakterisirt. In dieser Hinsicht weichen indessen, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, die sog. Anhydride von den bis jetzt bekannten α-Pinakolinen erheblich ab; nichtsdestoweniger scheinen uns diese Beziehungen zu existiren, da wir bei einzelnen Reactionen thatsächlich Umwandlung in die β-Modification — hier der Aldehyd der Diphenylessigsäure —

beobachtet haben. So tritt z. B. eine ziemlich glatte Umwandlung beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180—200° ein; weniger glatt ist die Ueberführung beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100—170°, neben dem Aldehyd wird in geringer Menge das bekannte Stilbenchlorid gebildet. Auch Benzoylchlorid haben wir einwirken lassen, doch tritt hier vorzugsweise Bildung von Stilbenchlorid ein.

---

18. Ch. Rudolph: Ueber die Einwirkung von Jod auf den phenylirten weissen Präcipitat.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen Schwarzenbach's[1]) wirken Jod und der weisse Präcipitat NH_2HgCl, unter Alkohol zusammengebracht, unter heftiger Explosion auf einander ein und bilden Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, Jodstickstoff und Stickstoff. Interessant war es nun, zu erfahren, wie die Einwirkung des Jods auf den von Forster[2]) entdeckten, phenylirten weissen Präcipitat verlaufen würde. Diese Untersuchung führte zur Auffindung eines Dijodanilins, dessen Charakteristik der alleinige Zweck dieser Mittheilung ist.

Ich unterlasse es, die Frage zu erörtern, in welcher Weise sich die Bildung des Dijodanilins aus dem Körper $NH.C_6H_5.Hg.Cl$ vollziehe. Ich weise nur darauf hin, dass es bei der Annahme der Constitutionsformel $C_6H_5.NHg.HCl$ für den phenylirten weissen Präcipitat sehr nahe liegt, die Entstehung des Dijodanilins als einen experimentellen Beweis der von Baeyer[3]) ausgesprochenen Vermuthung über die Bildung von Haloïdderivaten organischer Ammoniake aufzustellen. Baeyer hält es für wahrscheinlich, dass bei der Substitution organischer Ammoniakderivate zunächst der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff ersetzt werde, und dass dann in der so entstandenen Verbindung, einem substituirten Jodstickstoff, das Haloïd mit einem der Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffradicals die Plätze wechseln. Die von Bunge[4]) ausgeführten Versuche, auf experimentellem Wege Beweise für die Ansicht Baeyer's zu schaffen, waren erfolglos. Ob meine Versuche geeignet sind, diese Frage der Entscheidung näher zu bringen, hoffe ich in einer späteren Abhandlung mittheilen zu können.

Trägt man fein zerriebenes Jod in Alkohol (3 Thle.) ein, in dem der phenylirte weisse Präcipitat (1 Thl.) suspendirt ist, so verschwindet

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1231. Ueber die Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jod bei Gegenwart von Wasser vergleiche auch Flückiger, VIII, 1619.

[2]) Ebendas. VII, 294.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. VII, 117.

[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. VII, 117.

dasselbe vorzüglich im Anfange und bei fleissigem Umschütteln der Masse rasch. Im Laufe der Operation scheidet sich krystallinisches Jodquecksilber ab. Hat man auf ein Molekül NC_6H_5HHgCl ein Molekül Jod verbraucht, so ist das erstere verschwunden, und der in der Flüssigkeit befindliche Niederschlag besteht nur aus Quecksilberjodid. Die Flüssigkeit wird hiervon durch Filtriren getrennt und nach dem Verdünnen mit Alkohol von noch gelösten Quecksilbersalzen mittelst H_2S befreit. Man erhält so eine alkoholische Lösung der salzsauren und jodwasserstoffsauren Salze des Mono- und Dijodanilins, die in folgender Weise getrennt werden. Man erwärmt die Lösung auf dem Wasserbad und fügt so lange heisses Wasser hinzu, bis eben eine schwache Trübung entsteht; nach dem Erkalten findet man eine prächtige Krystallisation von Dijodanilin vor. Monojodanilin bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Diese Trennungsmethode, die auf der leichten Zersetzbarkeit der Salze des Dijodanilins durch Wasser beruht, ist zwar keine genaue — es bleibt ein Theil des Dijodanilins in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst — sie liefert aber die neue Base sofort im Zustande grosser Reinheit. Um den durch Wasser nicht ausgefällten Theil des Dijodanilins zu gewinnen, übersättigt man die Lösung mit Natronlauge und schüttelt sie nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Aether aus; derselbe hinterlässt nach dem Verdampfen ein ölförmiges Gemenge von Mono- und Dijodanilin. Die Basen werden nach der von Mills und Griess[1]) für die Trennung von Mono- und Dichloranilin angegebenen Methode getrennt. Die Reinigung des Dijodanilins geschieht am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, als Monojodanilin.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1500 Gr. lieferten 0.1155 Gr. CO_2 und 0.026 Gr. H_2O.

0.3481 Gr. gaben 13.5 Cc. feuchten Stickstoff bei 19° C. und einem Barometerstande von 761.3 Mm. = 4.47 pCt. Stickstoff.

0.2635 Gr. gaben 0.357 Gr. Jodsilber = 73.30 pCt. Jod.
0.4115 - - 0.555 - - = 72.89 - -
0.2275 - - 0.409 - - = 73.41 - -

	Berechnet für $C_6H_3.J_2.NH_2$		Gefunden.		
C	20.87	pCt.	21.00	—	—
H	1.45	-	1.93	—	—
J	73.62	-	73.30	72.89	73.41
N	4.06	-	4.47	—	—

Das Dijodanilin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 96° schmelzen. Höher erhitzt, verkohlt es unter Entwicklung von Joddämpfen. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chlo-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., 121, 266, 281.

roform, Schwefelkohlenstoff und in kochendem Alkohol, mässig löslich in kaltem Alkohol; kochendes Wasser und Petroleumäther lösen es schwer, Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst es nicht. Mit Wasserdämpfen ist es bei weitem schwerer flüchtig als Monojodanilin. Die Salze des Dijodanilins werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt, nur bei Gegenwart grosser Mengen freier Säure sind dieselben in wässeriger Lösung beständig.

Das salzsaure Dijodanilin wurde durch Auflösen der Base in kochender verdünnter Salzsäure dargestellt. Es krystallisirt in farblosen, stark glänzenden Blättchen oder in baumartigen Gebilden feiner Nadeln. Als feines Pulver erhält man das Salz auch durch Fällen einer ätherischen Dijodanilinlösung mittelst Salzsäuregas. Zur Analyse wurde es über Aetzkalk getrocknet.

0.2643 Gr. gaben 0.101 Gr. Chlorsilber = 9.46 pCt. Chlor.

0.3507 Gr. gaben 0.560 Gr. eines Gemenges von Chlor- und Jodsilber, welches nach dem Behandeln mit Chlor 0.3925 Gr. Chlorsilber lieferte; also gefunden 0.4302 Gr. Jodsilber = 66.38 pCt. Jod und 0.1298 Gr. Chlorsilber = 9.12 pCt. Chlor.

	Berechnet für $C_6H_3.J_2.NH_2.HCl$	Gefunden.	
Cl	9.31	9.46	9.12
J	66.58	—	66.38.

Platinchlorid fällt aus der heissen wässerigen Lösung des salzsauren Dijodanilins das Chloroplatinat in stark glänzenden, gelben Blättchen, die häufig zu Warzen vereinigt sind.

0.1645 Gr. gaben 0.029 Gr. Platin = 17.63 pCt.
0.2390 - - 0.042 - - = 17.51 -

	Berechnet für $(C_6H_5J_2N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden.	
Pt	17.90	17.63	17.51.

Salpetersaures Dijodanilin, wie das salzsaure Salz dargestellt, bildet feine farblose Nadeln.

0.223 Gr. gaben 13.5 Cc. feuchten Stickstoff bei 17° C. und einem Barometerstande von 777.6 Mm. = 7.19 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_5J_2N.HNO_3$	Gefunden.
N	6.86.	7.19.

Das normale schwefelsaure Dijodanilin konnte nicht erhalten werden. Beim Auflösen von Dijodanilin in kochender, mässig concentrirter Schwefelsäure bildet sich das Salz $3C_6H_3J_2NH_2 . 2H_2SO_4$, welches in farblosen Blättern und Nadeln krystallisirt.

0.2623 Gr. gaben 0.1615 Gr. CO_2 und 0.0454 Gr. H_2O, entsprechend 16.78 pCt. Kohlenstoff und 1.92 pCt. Wasserstoff.

0.4315 Gr. gaben 0.173 Gr. $BaSO_4$ = 5.51 pCt. Schwefel.
0.2369 - - 0.269 - AgJ = 61.38 - Jod.

	Berechnet.	Gefunden.
C	17.56 pCt.	16.78 pCt.
H	1.54 -	1.92 -
S	5.20 -	5.51 -
J	61.90 -	61.38 -

Beim Versuch, vielleicht vorhandenes Krystallwasser zu bestimmen, wurde das Salz im Wasserstoffstrom auf 100° erhitzt; dabei entwich kein Wasser, wohl aber Dijodanilin, welches sich in den kälteren Theilen der Röhre, in der sich das Salz befand, als krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen absetzte. Ein weiterer Beweis für die ungemein schwachbasische Natur des Dijodanilins.

Von Derivaten des Dijodanilins habe ich nur das Dijodbenzanilid dargestellt; dasselbe wird leicht erhalten durch Vermischen ätherischer Lösungen von Dijodanilin und Benzoylchlorid. Man filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Dijodanilin ab, verdampft den Aether und krystallisirt aus Alkohol um. Farblose feine Nadeln, die sich beim Trocknen zu einer filzartigen Masse vereinigen. Schmelzpunkt 181°.

0.2183 Gr. gaben 0.2745 Gr. CO_2 und 0.043 Gr. H_2O entsprechend 34.29 pCt. Kohlenstoff und 2.19 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $C_6H_3J_2NH(C_7H_5O)$.	Gefunden.
C	34.74 pCt.	34.29 pCt.
H	2.00 -	2.19 -

Die Ueberführung des Dijodanilins in Dijodbenzol nahm ich in der gewöhnlichen Weise vor; ich behandelte Dijodanilin mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung. Das hierbei zunächst gebildete Diazoamidodijodbenzol ist ein intensiv gelber, amorpher Körper.

Aus der alkoholischen Lösung fällte ich das Dijodbenzol mit Wasser, wusch es mit Natronlauge und reinigte es vollständig entweder durch Destillation, oder durch Abkühlen, Abpressen des sich hierbei abscheidenden Theiles und Umkrystallisiren aus Alkohol. Das so dargestellte Dijodbenzol gehört der Meta-Reihe der bisubstituirten Benzole an und ist bereits von Körner[1]) beschrieben worden, dessen Angaben mit meinen Beobachtungen übereinstimmen. Den Schmelzpunkt fand ich etwas niedriger, bei 36.5°, Körner giebt 40.4° an.

0.224 Gr. gaben 0.1795 Gr. CO_2 und 0.0285 Gr. H_2O entsprechend 21.85 pCt. Kohlenstoff und 1.41 pCt. Wasserstoff.

0.2975 Gr. gaben 0.4205 AgJ = 76.39 pCt. Jod.

	Berechnet für $C_6H_4J_2$.	Gefunden.
C	21.82 pCt.	21.85 pCt.
H	1.21 -	1.41 -
J	76.97 -	76.39 -

[1]) Jahresbericht für 1875. 318.

Das bei der Einwirkung von Jod auf den phenylirten weissen Präcipitat neben Dijodanilin gebildete Monojodanilin schmolz bei 64°. Eine Jodbestimmung lieferte 57.48 pCt. Jod (Ber. 57.99 pCt. J). Das prächtige Chloroplatinat hinterliess nach dem Glühen 22.67 pCt. Platin (Ber. 23.21 pCt. Pt).

Königsberg, 12. Januar 1878.

---

19. W. Hammerschlag: Anthrachinoncarbonsäure, Oxyanthrachinoncarbonsäure und Alizarincarbonsäure.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Anthrachinoncarbonsäure wurde bereits von verschiedenen Chemikern erhalten und beschrieben; jedoch scheint sie stets nur in so kleinen Mengen vorhanden gewesen zu sein, dass bis jetzt noch keine eingehendere Untersuchung derselben unternommen werden konnte und sind deshalb noch keine Derivate dieser Säure bekannt.

Wie Wachendorff und Zinke[1]) bereits erwähnten, findet sich bei der technischen Vorarbeitung von Anthracen in gewissen Produkten Methylanthracen, resp. Methylanthrachinon. Von diesem Methylanthrachinon ausgehend, stellte ich eine grössere Menge Anthrachinoncarbonsäure dar und will ich nachstehend die bei der Untersuchung derselben bis jetzt erhaltenen Resultate kurz mittheilen.

Anthrachinoncarbonsäure.

Dieselbe wurde auf folgende Weise erhalten. Das noch nicht ganz reine Methylanthrachinon wurde in Eisessig aufgelöst und mit einem Ueberschuss von Chromsäure etwa 6 Stunden lang im Sieden erhalten. Das erkaltete Reactionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, ausgewaschen, die ausgewaschene Masse mit einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge ausgekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure die Anthrachinoncarbonsäure im molkenartigen, sehr voluminösen Zustande aus. Setzt man die Salzsäure nicht zur siedenden Lösung, sondern kalt zu, so hat der Niederschlag das Aussehen wie frisch gefällte Thonerde. Das so erhaltene Produkt wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und zeigte alsdann folgende Eigenschaften.

In Bezug auf ihre Löslichkeit steht diese Säure dem Anthrachinon sehr nahe; das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig, aus dessen heisser Lösung sie in langen, dünnen Nadeln krystallisirt, die vom Anthrachinon fast nicht zu unterscheiden sind. Sie schmilzt bei 280°, womit die Angaben von Weiler, O. Fischer, Liebermann und

---

[1]) Diese Berichte X, 1485.

v. Rath gut übereinstimmen. Die aus Eisessig krystallisirte Säure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{15}H_8O_4$.
C	71.22 pCt.	71.42 pCt.
H	3.51 -	3.17 -

Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in langen, gelben Nadeln, die ebenfalls bei 280° schmelzen und genau aussehen wie Anthrachinon. Zuweilen erhält man jedoch ein Sublimat, das in Alkalien unlöslich ist und aus Anthrachinon besteht. Bei einem Versuch, die in einem grossen kupfernen Schiffchen befindliche Säure in einem Verbrennungsrohr im Luftstrom zu sublimiren, erhielt ich ein Sublimat, das 89.9 pCt. Anthrachinon und gar keine Säure mehr enthielt. Zwischen zwei Uhrgläsern oder im Porzellantiegel erhält man jedoch ein von Chinon freies Sublimat. Am einfachsten erhält man aus der Säure das Chinon nach der von Liebermann angegebenen Weise, durch Sublimation über eine erhitzte Asbestschicht.

O. Fischer[1]) führte die Anthrachinoncarbonsäure in das Chinon über durch Erhitzen mit Natronkalk.

Liebermann und v. Rath[2]) kamen jedoch auf diese Weise zu keinem Resultat und auch ich stellte den Versuch vergebens an. Der Grund davon ist sehr erklärlich, da, wie ich weiter unten zeigen werde, die Säure unter diesen Bedingungen in Oxyanthrachinoncarbonsäure übergeht und man Chinon höchstens als sekundäres Produkt erhalten kann.

Die Anthrachinoncarbonsäure löst sich in essigsaurem Natron und in oxalsaurem Ammoniak auf und wird aus ihrer Lösung durch Essigsäure nicht gefällt. Ihre übrigen Eigenschaften fand ich mit den früheren Angaben vollkommen übereinstimmend.

Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Schmilzt man das Natriumsalz der Anthrachinoncarbonsäure mit 6 Theilen Aetznatron und hält ungefähr 6 Stunden auf 200°, so erhält man eine Farbenschmelze, die man für gewöhnliche Alizarinschmelze halten könnte. Diese Erscheinung wurde schon von O. Fischer beobachtet, jedoch nicht weiter aufgeklärt. Diese Natronschmelze enthält gar kein Alizarin, sondern das Natronsalz der Oxyanthrachinoncarbonsäure. Löst man die Schmelze in Wasser auf und fällt die siedende Lösung mit Salzsäure, so erhält man eine aus schön orangegelben Flocken bestehende Fällung, die genau aussieht wie Alizarin. Der Körper unterscheidet sich jedoch von allen Oxyanthrachinonen sehr wesentlich dadurch, dass er in einer neutralen oder sauren Lösung von essigsaurem Natron oder oxalsaurem Am-

[1]) Diese Berichte VII, 1196.
[2]) Ebendas. VIII, 246.

moniak vollständig mit braunrother Farbe löslich ist, während die Oxyanthrachinone darin unlöslich sind. Er theilt diese Eigenschaft mit der Anthrachinoncarbonsäure und vermuthete ich deshalb sofort, dass ich es mit einer hydroxylirten Carbonsäure zu thun habe. Die weiter unten folgende Analyse, sowie die Zusammensetzung des Barytsalzes beweisen die Richtigkeit dieser Annahme. Durch fraktionirte Fällung des Barytsalzes, sowie durch fraktionirte Lösung mit Toluol überzeugte ich mich von der Einheitlichkeit der Substanz. Ferner konnte ich durch mannigfache Abänderung der Bedingungen bei der Natronschmelze stets nur genau denselben Körper erhalten; ich mochte sehr wenig oder sehr viel Natron anwenden, 3 Stunden auf 180° oder 60 Stunden auf 250° erhitzen, immer mit demselben Erfolg.

Der mit Salzsäure gefällte Körper wurde in essigsaurem Natron gelöst und filtrirt. Auf dem Filter blieb nur ein geringer, in Alkalien unlöslicher Rückstand, der jedoch kein Chinon enthielt; wäre irgend ein Oxyanthrachinon bei der Schmelze entstanden, so hätte dasselbe auf dem Filter zurückbleiben müssen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die getrocknete Masse enthält stets noch etwas Asche. Um diese zu entfernen, löste ich den Körper in englischer Schwefelsäure und fällte wieder mit Wasser aus. Man erhält so ein sehr schön orangefarbenes Produkt vom Aussehen des Alizarins; dasselbe wurde, bei 150° getrocknet, der Verbrennung unterworfen.

0.271 Gr. Substanz gaben 0.658 Gr. CO_2 + 0.078 Gr. H_2O = 0.1793 Gr. C. + 0.0086 H = 66.16 pCt. C + 3.17 pCt. H.

Die Formel $C_{14}H_6(OH)(COOH)O_2$ verlangt

C = 66.16 pCt. + H = 2.98 pCt.

Um die Zahl der Hydroxylgruppen festzustellen, ermittelte ich auf folgende Weise die Zusammensetzung des Barytsalzes. Die in Wasser suspendirte Säure wurde mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensäurefreier Natronlauge gelöst und der siedenden Lösung $BaCl_2$ zugefügt; es fällt das Barytsalz sofort als blauer Niederschlag. Derselbe wurde auf einem bedeckten Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Hierauf wurde der Niederschlag in Wasser suspendirt, mit einer bestimmten Menge überschüssiger Normal-Schwefelsäure zersetzt und im Filtrat der Ueberschuss der Schwefelsäure zurücktitrirt. Aus der Differenz der angewandten und der überschüssigen Schwefelsäure berechnet man die Menge Ba, die an die Oxyanthrachinoncarbonsäure gebunden war.

Die ausgefällte Säure wird ausgewaschen, in essigsaurem Natrium gelöst, von $BaSO_4$ abfiltrirt, wieder mit Salzsäure gefällt und gewogen. Um etwaige Differenzen durch einen Aschengehalt der Säure zu vermeiden, trocknet man in einer Platinschaale, wägt, sublimirt

die Säure ab, glüht und wägt wieder. Man erhält so die Menge der Base und der Säure, die in dem Barytsalz gebunden waren.

Ich erhielt folgende Zahlen:

0.349 Ba	+ 0.698 Gr. Säure,	berechnet	0.683 Gr. Säure.
0.502 -	+ 0.998 - -	-	0.982 - -
0.313 -	+ 0.620 - -	-	0.612 - -

Das Material zu diesen Analysen rührte von drei ganz verschieden geleiteten Natronschmelzen her.

Die Lösung des Salzes in essigsaurem Natron enthält die Verbindung $C_{15}H_7O_5Na$, wie die Umwandlung derselben in das Barytsalz und dessen Analyse nach der vorstehend beschriebenen Methode zeigte.

Die Eigenschaften der Oxyanthrachinoncarbonsäure werde ich weiter unten vergleichsweise mit der daselbst beschriebenen Alizarincarbonsäure zusammenstellen.

Die Ausbeute an Oxyanthrachinoncarbonsäure betrug 60 pCt. vom Gewicht der angewandten Carbonsäure. Der chemische Vorgang bei der Darstellung dieser neuen Säure ist völlig analog dem Uebergang des Monooxyanthrachinons in Alizarin.

Da die beiden bekannten Oxyanthrachinoncarbonsäuren, die Purpuroxanthincarbonsäure und die Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin), sich leicht in CO_2 und ein entsprechendes Oxanthrachinon spalten, so stellte ich auch mit dem vorliegenden Körper Versuche in dieser Richtung an. Ich stiess jedoch dabei auf dieselben Schwierigkeiten wie bei der Darstellung von Anthrachinon aus Anthrachinoncarbonsäure. Mit Natronkalk auf 300° erhitzt, bleibt die Substanz unverändert. Die freie Säure für sich erhitzt, schmilzt bei 260° und entwickelt hierbei CO_2, die durch vorgelegtes Barytwasser nachgewiesen wurde. Erwärmt man die geschmolzene Säure mehrere Stunden lang auf 300°, so hört zuletzt die CO_2-Entwickelung vollständig auf. Der entstandene Gewichtsverlust beträgt nur etwa ein Viertel von dem theoretisch berechneten. Der geschmolzene Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, mit HCl gefällt, ausgewaschen, mit essigsaurem Natron ausgezogen und filtrirt; es lösten sich auf diese Weise etwa drei Viertel der Masse auf und erwies sich der in Lösung gegangene Theil, sowohl durch seine Reactionen als auch die Analyse des Barytsalzes, als unveränderte Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Der in essigsaurem Natron unlösliche Theil war dunkelbraun gefärbt und enthielt weder Alizarin, noch eines der beiden Monoxyanthrachinone. Das Produkt zeigt zwar alle Reactionen des Alizarins, liefert jedoch mit Kattunbeizen keine bleibenden Färbungen. Es sublimirt in federfahnenähnlichen Formen und schmilzt bei ungefähr 265°. Ich habe diesen Körper bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Durch Sublimation über erhitzten Asbest oder durch Sublimation aus einer mit einem Uhrglase bedeckten Platinschaale bei nicht zu niedriger Temperatur, erhält man aus der Oxyanthrachinoncarbonsäure ein Sublimat, das sich nur zum kleineren Theil in essigsaurem Natron löst. Der unlösliche Theil erwies sich durch seine Reactionen, Analyse des Barytsalzes und die Färbung der Kattunbeizen als Alizarin. Ein Theil der Substanz wird bei der Sublimation stets verkohlt und scheint die Entstehung des Alizarins von einer gleichzeitigen Kohlensäureabspaltung und Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs des verkohlten Theils der Substanz herzurühren. Man erhält nämlich bei der Sublimation im Wasserstoffstrom dasselbe Resultat und ist somit der Sauerstoff der Luft als oxydirendes Agens ausgeschlossen.

Digerirt man die frisch gefällte Säure auf dem Wasserbad mit verdünnter Salpetersäure, so verschwindet die Substanz sehr bald unter Gasentwickelung. Die Lösung, zur Trockne verdampft, mit Aether ausgezogen und der Verdampfungsrückstand sublimirt, liefert Phtalsäureanhydrid, das durch seinen Schmelzpunkt und seinen Reactionen leicht festgestellt werden konnte.

Alizarincarbonsäure.

C. Liebermann[1]) macht bei der Beschreibung der Anthrachinoncarbonsäure folgende Mittheilung: „Beim Erhitzen mit Schwefelsäure giebt Anthrachinoncarbonsäure eine Sulfosäure, welche durch Verschmelzen mit Kali Alizarin liefert. Bei welchem der beiden Processe hier die Abspaltung der Kohlensäuregruppen vor sich geht, wurde nicht bestimmt."

Da Hr. Liebermann, wie es scheint, das vorgebliche Alizarin nur durch Reactionen, nicht aber durch die so charakteristischen Färbungen der Kattunbeizen festgestellt hat, so schien es mir von Interesse, den Versuch zu wiederholen.

Ich verfuhr ganz in der Weise wie bei der Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit Natron neutralisirt, mit 5—6 Theilen Aetznatron versetzt und 12 Stunden lang auf 220° erhitzt. Die erhaltene Schmelze macht allerdings ganz den Eindruck einer Alizarinschmelze. Löst man dieselbe jedoch in Wasser auf und fällt mit Salzsäure, so erhält man eine Fällung von sehr voluminösen, rothen Flocken, die in ihrer Farbe sehr an Purpurin erinnern. Durch die leichte Löslichkeit in essigsaurem Natron erweist sich sofort, dass dieser Körper kein Oxyanthrachinon, also auch kein Alizarin ist, sondern ein Derivat der Anthrachinoncarbonsäure. Durch Trocknen des Niederschlags erhält man eine dunkelrothbraune, harte, spröde Masse, die in Alkohol ziemlich leicht

[1]) Ann. chem. 188. 167.

löslich ist, in allen übrigen Lösungsmitteln sich ziemlich schwer löst. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung krystallisirt fast gar nicht, da die Substanz fast ganz in Lösung bleibt; ich fällte deshalb die Lösung mit Wasser aus. Man erhält so ein feines, ziegelrothes Pulver, das getrocknet eine leicht zerreibliche Masse darstellt. Dasselbe schmilzt bei 305° C. Vorsichtig erhitzt, sublimirt die Substanz in kleinen, rothen Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

Die Verbrennung des Pulvers gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	$C_{15}H_8O_6$ verlangt.
C	63.03 pCt.	63.38 pCt.
H	3.65 -	3.52 -

Der Körper ist also Dioxyanthrachinoncarbonsäure. Das Barytsalz, das in gleicher Weise dargestellt wurde, wie bei der Monoxyanthrachinoncarbonsäure, hatte die Zusammensetzung

$$(C_{15}H_5O_6)_2 Ba_3.$$

Gefunden 0.397 Gr. Ba + 0.547 Gr. Säure. Berechnet 0.549 Gr. Säure.

Reactionen der

Monooxyanthrachinoncarbonsäure.	Dioxyanthrachinoncarbonsäure.
Die Lösung in Aetznatron besitzt dieselbe Farbe wie eine Alizarinlösung.	Ebenso. In sehr verdünnter Lösung jedoch rein blau.
Baryt- u. Kalk-Lacke wie Alizarin.	Ebenso. Jedoch ist die Nuance blauer.
Giebt mit Alaunlösung rothe Lacke.	Ebenso.
In essigs. Natron und oxals. Ammoniak mit rothbrauner Farbe löslich; mit Essigsäure nicht fällbar.	Ebenso.
In Ammoniak mit derselben Nuance löslich wie Alizarin.	Die Nuance ist blauer.
Giebt mit Bleizuckerlösung erwärmt einen röthlich-braunen Niederschlag.	Der Niederschlag ist violett.
Schmilzt bei 260°.	Schmilzt bei 305°.
Sublimirt in orangegelben Nadeln unter theilweiser Zersetzung.	Sublimirt in rothen Nadeln.
Ist in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löslich.	Ebenso. Der Ton der Farbe ist rother.
Färbt Kattunbeizen ähnlich wie Alizarin; die Farben verschwinden beim Seifen.	Ebenso. Färbt viel schwächer und die Farben verschwinden beim Seifen noch leichter.
In Wasser sehr schwer löslich.	Noch schwerer löslich.

Die Sulfirung der Anthrachinoncarbonsäure habe ich mehrfach variirt, ohne jedoch eine Verschiedenheit des entstandenen Produkts constatiren zu können und habe ich Grund zu vermuthen, dass nur Monosulfosäure entsteht, die dann zunächst in Mono- und dann in Dioxanthrachinoncarbonsäure übergeht.

Versuche, die Carboxylgruppen zu entfernen, zeigten, dass sich diese Säure noch schwieriger spalten lässt als die Monooxysäure. Am leichtesten gelangt man zu diesem Ziel durch Sublimation über erhitzten Asbest. Das erhaltene Produkt besteht neben unzersetzter Säure aus Alizarin. Es scheint also hierbei keine weitere Oxydation stattzufinden wie bei der Monooxyanthrachinoncarbonsäure, sondern nur einfache Kohlensäureabspaltung.

In gleicher Weise wie die Monooxysäure mit Salpetersäure oxydirt, erhält man ein schwach gelb gefärbtes Produkt, das bei einer vorläufigen Sublimation auf Trimellithsäure schliessen liess. Zur Feststellung derselben wurde das Produkt nach den Angaben Baeyer's[1]) durch das Bleisalz gereinigt und mit Aether extrahirt. Das erhaltene weisse Pulver zeigte vollständige Uebereinstimmung mit der Trimellithsäure Baeyer's. Nur bei der Sublimation war insofern eine Abweichung vorhanden, als Baeyer angiebt, dass die Trimellithsäure nicht sublimire, sondern destillire und das aus dem Anhydrid bestehende Destillat in der charakteristischen Weise erstarre. Mein Produkt, das sonst vollständig mit der Trimellithsäure übereinstimmte, zeigte dieselbe Erscheinung; sublimirte ich jedoch bei möglichst niedriger Temperatur, so erhielt ich kein Destillat, sondern ein Sublimat von Krystallen, die genau aussehen wie Farrenkrautblätter, nur mit dem Unterschiede, das die Rippen der Blätter auf der einen Seite nach aufwärts und auf der anderen Seite in derselben Richtung nach abwärts gerichtet sind.

Zufällig hatte ich die Gelegenheit, durch die Güte eines Freundes eine Probe Trimellithsäure zu erhalten, die aus Colophonium erhalten worden war. Durch den directen Vergleich der beiden Produkte, ergab sich deren vollkommene Identität. Die Trimellithsäure aus Colophonium zeigt ganz dieselbe Erscheinung.

Meine Säure zeigte genau den Schmelzpunkt 216° und das Anhydrid 158°.

Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
C	51.37 pCt.	51.42 pCt.
H	3.11 -	2.85 -

[1]) Ann. chem., Supplbd. VII, 40.

Ueber die Constitution der Anthrachinoncarbonsäure, Mono- und Dioxyanthrachinoncarbonsäure, Purpurin- und Purpuroxanthincarbonsäure des Methylanthrachinons und Methylanthracens.

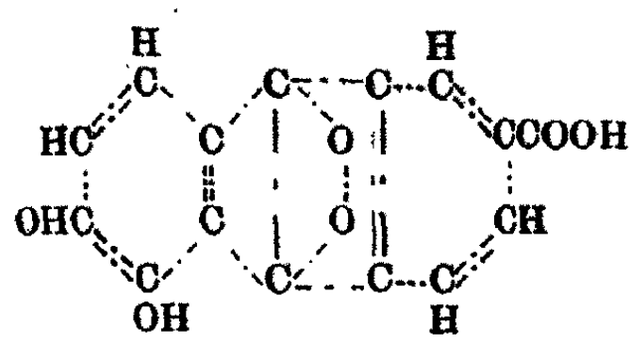
Wie oben nachgewiesen wurde, geht die Dioxyanthrachinoncarbonsäure bei der Oxydation in Trimellithsäure über. Da nun die Trimellithsäure die Benzoltricarbonsäure (1, 2, 4) ist, so folgt daraus, dass die Carboxylgruppe in der Anthrachinoncarbonsäure sich an einem Kohlenstoffatom des Anthrachinons befindet, das der Gruppe (C_2O_2) entfernt steht.

Dieselbe Stellung besitzt also auch die Methylgruppe im Methylanthrachinon resp. Methylanthracen, aus dem die Carbonsäure ja entstanden ist.

In der Dioxyanthrachinoncarbonsäure können die beiden Hydroxylgruppen sich mit der Carboxylgruppe nicht in einem Kern befinden, da sonst keine Trimellithsäure entstehen könnte. Anderseits liefert die Dioxanthrachinoncarbonsäure durch CO_2-Abspaltung Alizarin. Es sind also die zwei Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung.

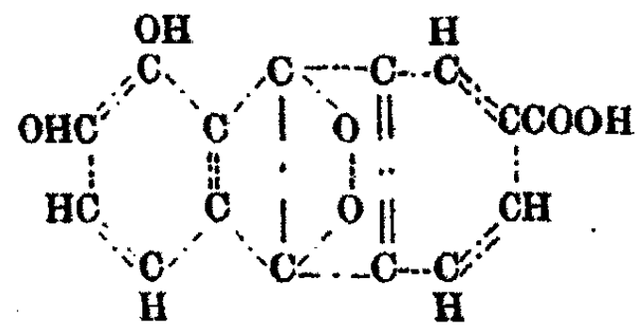
Bei der Monoxyanthrachinoncarbonsäure müssen die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe sich in einem Kern befinden, da sonst keine Phtalsäure entstehen könnte. Da wir auch hier durch Kohlensäureabspaltung und Oxydation Alizarin erhalten, so befinden sich auch die beiden Gruppen gegenseitig in der Alizarinstellung.

Man erhält für diese Körpergruppe also folgende Constitutionsformeln:

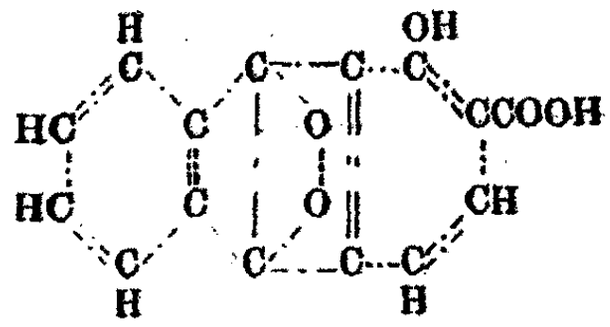


Alizarincarbonsäure.

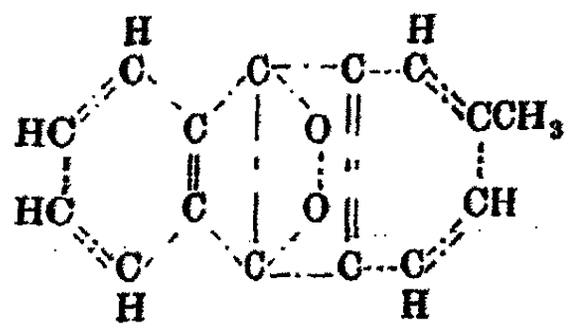
oder



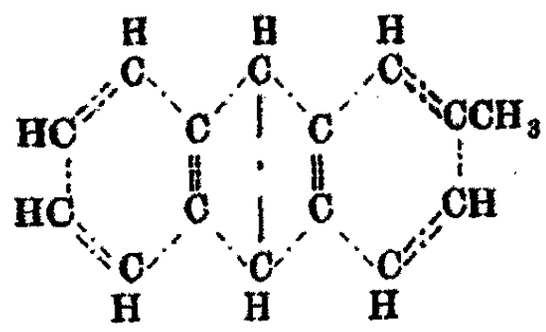
Alizarincarbonsäure.



Oxyanthrachinoncarbonsäure.



Methylanthrachinon.



Methylanthracen.

Die Purpurincarbonsäure und die Purpuroxanthicarbonsäure unterscheiden sich von den oben beschriebenen Carbonsäuren sehr wesentlich durch die Leichtigkeit, mit der sie Kohlensäure abspalten. Diese Thatsache erklärt sich sehr einfach, wenn man annimmt, dass in diesen Säuren die Carboxylgruppe die Stelle zunächst der C_2O_2-Gruppe einnimmt und also einer isomeren Anthrachinoncarbonsäure entsprechen.

Durch die oben angeführte Thatsache, dass die Oxyanthrachinone sich nicht in essigsaurem Natron lösen, wohl aber die carboxylirten Oxyanthrachinone, ist ein einfaches Mittel an die Hand gegeben zur Isolirung resp. Trennung dieser Körper in dem natürlichen Purpurin. Vorläufige Versuche in dieser Richtung haben meine Vermuthung vollständig bestätigt und behalte ich mir weitere Versuche hierüber einstweilen vor.

Höchst a. M., Laborat. d. HH. Meister, Lucius u. Brüning.

20. C. Fronmüller: Ueber einige Doppelsalze des Thalliumcyanürs (Tl CN) und ein neues Thalliumcyanürcyanid.

(Eingegangen am 25. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezüglich des Cyanthalliums Tl CN (cfr. diese Berichte VI, S. 1178) bleibt mir noch nachzutragen, dass dasselbe beim Kochen seiner Lösung mit Schwefel leicht in Rhodanthallium übergeht. Der ungelöste Schwefel färbt sich rothbraun, indem eine geringe Menge Schwefelthallium gebildet wird. Das entstandene Rhodanthallium scheidet sich aus der filtriten Lösung in schönen, weissen, atlasglänzenden Blättchen aus. Da dasselbe schon von Carstanjen durch Fällen eines Thalliumsalzes mit Rhodankalium dargestellt ist (J. B. 1867, 281), habe ich mich begnügt, diese neue Enstehungsweise zu constatiren und durch einige qualitative Versuche die Sulfocyansäure nachzuweisen.

Von den Doppelverbindungen, welche das Cyanthallium mit anderen Metallcyanüren bildet, wurden das Silber-, Zink-, Quecksilber- und Kobaltsalz näher untersucht. Alle diese Salze wurden einfach durch Auflösen der betreffenden Cyanmetalle in einer Lösung von Thalliumcyanür dargestellt.

Cyansilberthallium, Tl CN Ag CN.

Die Analyse der Verbindung gab zu obiger Formel gut stimmende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
C	6.55	6.59
N	7.69	7.69
Ag	30.17	29.67
Tl	55.56	56.04.

Leicht in Wasser lösliche, wasserfreie, weisse Krystalle. Die Form des Silbersalzes lässt sich auch unter dem Mikroskop nicht deutlich erkennen. Hie und da sind einzelne Stäbchen wahrnehmbar und, wie es scheint, kleine Würfel. 100 Theile Wasser lösen bei 16° C. 7.4 und bei 0° 4.7 Theile des Salzes. Die Verbindung zeigt eine viel grössere Beständigkeit als das Cyanthallium. Die Lösung derselben, die intensiv alkalisch reagirt, lässt sich auf dem Wasserbad eindampfen, ohne Zersetzung zu erleiden; eingeleitete CO_2 scheidet selbst nach längerer Einwirkung nur ganz geringe Spuren Cyansilber daraus ab. Stärkere Säuren zerlegen das Doppelsalz unter Abscheidung von Cyansilber und Bildung der betreffenden Thalliumsalze. Kaliumhydroxyd bringt keine Fällung hervor. Beim Erhitzen schmilzt das Cyansilberthallium unter Bräunung und Gasentwicklung, die dickflüssige Masse bläht sich stark auf und es bleibt ein schwarzer poröser Rückstand.

Cyanzinkthallium, $Tl_2 C_2 N_2 Zn C_2 N_2$.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
C	8.38	8.31
N	9.66	9.70
Zn	11.39	11.24
Tl	70.63	70.71.

Die Verbindung krystallisirt in wasserfreien, weissen Krystallen, deren Form sich unter dem Mikroskop deutlich erkennen lässt. Sie sind tesseral hemiedrisch: $\frac{O}{2}$, $\frac{O}{2} \infty O$, $\infty O \infty$, $\frac{O}{2} \infty O \infty$ wurden scharf ausgebildet wahrgenommen. Leicht in Wasser löslich. 100 Theile OH_2 lösen bei 31° C. 29.6 Theile, bei 14° C. 15.2 und bei 0° C. 8.7 Theile Thalliumzinkcyanür. Die Lösung reagirt alkalisch und riecht nach Blausäure. Durch CO_2 wird dieselbe nur langsam zersetzt. Stärkere Säuren schlagen, in geringer Menge zugesetzt, Cyanzink nieder, das sich im Ueberschuss wieder löst. Beim Erhitzen decrepitirt das Salz und schmilzt dann bei gesteigerter Temperatur unter vollständiger Zersetzung.

Cyanquecksilberthallium, $Tl_2 C_2 N_2 Hg C_2 N_2$.

Die Analyse der gut getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	6.78	6.74
N	7.87	7.86
Hg	27.94	28.08
Tl	57.09	57.30.

Wasserfreie, warzenförmige, farblose Krystalle, regulär, unter dem Mikroskop vorwaltend $\infty O \infty$, dann $\infty O \infty . O$, auch O allein, wahrscheinlich aber hemiedrisch, indem Tetraederformen vorhanden zu sein scheinen. 100 Theile OH_2 lösen bei 10° C. 10.3 und bei 1° C. 7.9 Theile der Verbindung. Die Lösung reagirt alkalisch. Schwefelwasserstoff fällt daraus die Metalle, Salzsäure scheidet weisses Chlorthallium ab. Beim Erhitzen decrepitirt das Salz ziemlich stark, es entwickeln sich Quecksilberdämpfe und Cyangas, während ein braunschwarzer Rückstand bleibt.

Kobaltidcyanthallium, $(CN)_{12} Co_2 Tl_6$.

Wurde, ganz analog dem Kobaltidcyankalium durch Zusammenbringen von Kobaltoxydul, Thalliumoxydul und Blausäure dargestellt. Das Gemenge wurde längere Zeit auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, wobei schwache Gasentwicklung eintrat, von dem Ungelösten abfiltrirt und eingedampft. Die Verbindung schiesst in schwach gelb-

lich gefärbten Krystallkrusten an, die nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein waren.

	Gefunden.	Berechnet.
C	8.65	8.70
N	10.13	10.15
Co	7.68	7.13
Tl	73.81	74.00.

Die Krystallform der Verbindung ist auch unter dem Mikroskop nicht zu erkennen. Man erblickt meistentheils farrenkrautartige Zusammenschiessungen, nur selten kleine Körner, welche wie die Winkel, unter denen jene Zusammenschiessungen stattfinden, auf reguläre Formen hindeuten. 100 Theile Wasser lösen bei 19.5° C. 10 Theile, bei 9.5° C. 5.9 Theile und bei 0° C. 3.6 Theile Kobaltidcyanthallium. Die Verbindung giebt, wie zu erwarten, alle Reactionen des Kobaltidcyankaliums. Salpetersäure und Schwefelsäure zerlegen das Salz in Kobaltidcyanwasserstoffsäure und die entsprechenden Thalliumoxydulsalze. Beim Erhitzen wird es vollständig zerstört.

Thalliumcyanürcyanid, $Tl_2 C_4 N_4$.

Da sich das Thalliumcyanür durch directe Vereinigung von Thalliumoxydul und Blausäure hatte darstellen lassen, lag es nahe die Einwirkung von Blausäure auf Thalliumoxyd zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde feuchtes, aus Thalliumchlorür vermittelst unterchlorigsaurem Natrium dargestelltes Thalliumoxyd mit etwa 20procentiger Blausäure übergossen und längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Das Oxyd löste sich allmälig unter schwacher Gasentwicklung vollständig auf. Der überschüssige Cyanwasserstoff wurde auf dem Wasserbade abdestillirt, die Salzlösung filtrirt und in Glasschalen unter der Luftpumpe eingedampft, da sie sich beim Concentriren auf dem Wasserbade bald bräunt und Zersetzung eintritt. Nach einigen Tagen bildeten sich prachtvolle, farblose Krystalle, deren Analyse zu der Formel $Tl_2 C_4 N_4$ gut stimmende Resultate ergab.

	Gefunden.	Berechnet.
C	9.41	9.37
N	11.16	10.93
Tl	79.50	79.68.

Der chemische Vorgang bei der Bildung von $Tl_2 C_4 N_4$ aus $Tl_2 O_3$ und HCN ist ein ziemlich complicirter. Die frei werdenden Gase bestehen aus CN und CO_2; da dieselben keinen N enthalten, muss eine entsprechende Menge Ammoniak entstanden sein. Es ist jedoch unmöglich, dasselbe in der Auflösung des Thalliumsalzes nachzuweisen, da Letzteres schon für sich allein beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd reichliche Mengen desselben liefert. Ein Theil des Sauerstoffs des Thalliumoxyds wirkt also oxydirend auf den Cyan-

wasserstoff ein, wobei zum Theil Cyan und zum Theil durch eine weiter fortschreitende Oxydation, unter Mitwirkung der Elemente des Wassers, Kohlensäure und Ammoniak gebildet werden.

$$4\,Tl_2O_3 + 16\,HCN = 4\,Tl_2C_4N_4 + (OH_2)_8 + O_4,$$
$$4\,CNH + O_2 = 4\,CN + 2\,OH_2,$$
$$2\,CNH + O_2 + 2\,OH_2 = 2\,CO_2 + 2\,NH_3.$$

Ein Thalliumtricyanid $Tl\,C_3\,N_3$ kann deshalb nicht existiren. Die Verbindung $Tl_2\,C_4\,N_4$ hat folgende Eigenschaften: farblose, stark glänzende, wasserfreie Krystalle, theils mehr tafelförmig, theils stark verzerrte Doppelpyramiden darstellend, die mit Leichtigkeit mehrere Millimeter lang werden. Hr. Moesta in Marburg hatte die Güte die Messung der Krystalle auszuführen. Das System ist das rhombische; die Grundpyramide hat eine Mittelkante von 126° 8′ und die Polkanten haben die Winkel von 99° 3′ und 100° 55′. Die Krystalle sind in der Regel mit ungleicher Centraldistanz ausgebildet, indem dieselben auf einer Pyramidenfläche während der Bildung auflagen, welche sich dadurch kennzeichnet, dass sie in Dreiecksform gestreift erscheint. Das Thalliumcyanürcyanid ist leicht in Wasser löslich. 100 Theile OH_2 lösen bei 30° C. 27.3 Theile, bei 12° C. 15.3 und bei 0° C. 9.7 Theile. Die Lösung reagirt neutral und zersetzt sich bei länger fortgesetztem Erwärmen unter Bräunung. Es entsteht dabei ameisensaures Thallium, kohlensaures Thallium und Ammoniak. Ebenso zersetzt sich das äusserlich trockne Salz beim längeren Aufbewahren, da die Krystalle geringe Mengen Wasser eingeschlossen enthalten. Beim Erhitzen auf 125—130° C. schmilzt die Verbindung, unter stürmischer Entwicklung von Cyan. Eine schwarzbraune Masse bleibt zurück. Das Thalliumcyanürcyanid verhält sich chemisch wie eine Verbindung von Thalliumoxyd- und Oxydulsalz. Selbst verdünnte Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Cyanwasserstoff.

$$Tl_2\,C_4\,N_4 + (NHO_3)_4 = N\,\overset{III}{Tl}\,O_3\,N_3\,Tl\,O_2 + 4\,CNH.$$

Kalilauge und aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd fällen gallertartiges Thalliumoxydhydrat, Thalliumoxydul bleibt gelöst. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelthallium, ($Tl_2\,S$), zugleich bildet sich hierbei Rhodanthallium, das durch überschüssigen Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird, Blausäure wird frei:

$$(Tl_2\,Cy_4)_2 + (SH_2)_3 = Tl_2\,S + (Tl\,S\,Cy)_2 + (Cy\,H)_6.$$

Das Rhodanthallium entsteht namentlich reichlich, wenn man die Lösung des Thalliumcyanürcyanids während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs erwärmt.

Besteht das Salz $Tl_2\,C_4\,N_4$ aus einer Verbindung von $Tl\,C_3\,N_3$ und $Tl\,CN$, so ist es wahrscheinlich, dass auch Doppelsalze existiren, worin das Thalliumcyanür durch ein anderes Cyanmetall ersetzt ist. Die Darstellung derartiger Verbindungen scheint jedoch nicht zu ge-

lingen. Eine Lösung von Thalliumcyanürcyanid bringt mit den Salzen der meisten Schwermetalle charakteristisch gefärbte Niederschläge hervor; dieselben bestehen jedoch aus den einfachen Cyanüren der betreffenden Metalle, indem das Thalliumcyanürcyanid vollständig zersetzt wird, z. B.

$$Tl_2\,Cy_4 + (Ag\,NO_3)_4 = (Ag\,Cy)_4 + \overset{I}{Tl}\,NO_3 + \overset{III}{Tl}\,(NO_3)_3.$$

Das Cyansilber ist in diesem Falle durch geringe Mengen mit niedergefallenen Thalliumoxydhydrates bräunlich gefärbt. Löst man Thalliumoxyd mit Cyansilber gemengt in Blausäure auf, so entsteht Thalliumsilbercyanür, indem Cyangas frei wird:

$$Tl_2\,O_3 + (Ag\,Cy)_2 + (H\,Cy)_6 = (Ag\,Cy\,Tl\,Cy)_2 + Cy_4 + (OH_2)_3.$$

Wendet man statt Cyansilber Cyankalium an, so bildet sich unter Cyanentwicklung Thalliumcyanürcyanid; das zugesetzte Cyankalium tritt nicht in die Reaction ein. Interessant ist die Einwirkung von Jodkalium auf $Tl_2\,Cy_4$. Versetzt man eine Auflösung desselben mit Jodkaliumlösung, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Thalliumjodür, während die Flüssigkeit einen starken Geruch von Jodcyan zeigt. Die Entstehung von Jodcyan wird durch die Unbeständigkeit des Thalliumtrijodids ermöglicht:

$$Tl\,Cy_3\,Tl\,Cy + (J\,K)_3 = (Tl\,J)_2 + J\,Cy + (Cy\,K)_3.$$

Vergleicht man die Cyanverbindungen des Thalliums mit denen der anderen Metalle, so ergiebt sich, dass das Thalliumcyanür und dessen Doppelverbindungen eine überraschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Salzen der Alkalimetalle besitzen, dass sich hingegen eine dem Thalliumcyanürcyanid ähnliche Verbindung nicht in der Reihe der Cyanmetalle auffinden lässt. Das Thallium spielt also auch in dieser Beziehung, wie in seinem chemischen Verhalten überhaupt, eine doppelte Rolle.

Frankfurt a. M., December 1877.

---

21. G. Schultz: Ueber Benzerythren.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Unter den Kohlenwasserstoffen, welche sich beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre bilden, erwähnte ich seiner Zeit auch einen bei 266° schmelzenden Körper. Als ich nun bei einer Diphenyldarstellung in grösserem Maassstabe auf denselben fahndete, erhielt ich zwar wiederum eine nach den Diphenylbenzolen siedende Substanz, fand jedoch, dass der Schmelzpunkt derselben bedeutend höher lag. Bei genauerer Untersuchung erwies sich nun auch das aus früheren Jahren aufgehobene bei 266° schmelzende Präparat noch mit

Spuren von Diphenylbenzol verunreinigt und bestand zum grössten Theil aus dem hoch schmelzenden Körper.

Für den Kohlenwasserstoff schlage ich den Namen Benzerythren vor, mit welchem Ausdruck früher Berthelot die höher als Diphenylbenzol (von ihm Chrysen genannt) siedenden, ungenügend charakterisirten Antheile bezeichnete, welche bei der Einwirkung von starker Hitze auf Benzol entstehen.

Das Benzerythren ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich selbst in kochendem Eisessig, sowie in kaltem Benzol. In der Hitze wird es von dem letzteren Lösungsmittel leichter aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, glänzenden bei 307—308° schmelzenden Blättchen, die, besonders in erwärmtem Zustande, stark elektrisch sind. Von conc. H_2SO_4 wird es in der Wärme mit grüner Farbe gelöst; aus der Lösung scheidet Wasser nichts ab.

Concentrirte HNO_3 löst den Kohlenwasserstoff in der Kälte mit dunkelgrüner Farbe unter Bildung von harzigen Nitrokörpern. Die Analyse führte zu der Formel $C_{24}H_{18}$, so dass hier ein Isomeres des bekannten Triphenylbenzols vorliegt.

Der neue Kohlenwasserstoff ist nicht mit dem von P. Rasenack [1]) beschriebenen Parachrysen (Schm. 310—320°) identisch, weil er bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig eine Säure liefert, während der von Rasenack aufgefundene Körper in ein Chinon verwandelt wird.

---

22. S. M. Losanitch: Das Meteor von Sokol-Banja in Serbien.

(Eingegangen am 14. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am 1/13. October 1877 gegen 2 Uhr Nachmittags ist in der Gegend von Sokol-Banja, Kreis Alexinatz, ein Meteorstein niedergefallen. Bei völlig klarem Himmel bemerkte man hoch in der Luft zuerst eine leuchtende Kugel, aus welcher binnen kurzer Zeit eine ziemlich grosse, weissliche Wolke entstand. Nach etwa 25 Secunden wurden drei bedeutende Detonationen vernommen und wenige Secunden später starkes und vielfältiges Geräusch. Da während des Niedergangs des Meteors die Bauern auf dem Felde beschäftigt waren, wurden die Orte, wo die einzelnen Stücke niederfielen, sogleich gesehen und noch an demselben Tage die Stücke gesammelt und den Behörden übergeben. Die Regierung sandte sofort eine Commission von drei Leuten, die Herren J. Pančitch, L. Kleritj und mich an den Fundort zur Constatirung der einzelnen Thatsachen.

---

[1]) Städel's Jahresb. I, 402.

Es wurden überhaupt 10 Stücke aufgefunden, von denen das grösste 38 Kgr., zwei andere je 16 Kgr. wogen. Das Gewicht des ganzen Meteors mochte ca. 80 Kgr. betragen haben. Die einzelnen Stücke waren auf einer Fläche zerstreut, deren Längsaxe in der Richtung NS. ca. 12 Km.; deren Queraxe (WO.) ca. 2 Km. betrug. Die Richtung und die Tiefe des Eindringens der einzelnen Stücke in die Erde (in Maxim. 1 M. bei dem 38 Kg. schweren Stücke) konnte noch genau ermittelt werden.

Mein Freund L. Kleritj hat die Bahn des Meteors bestimmt und im „Glasnik" (Zeitschrift der serbischen gelehrten Gesellschaft) ausführlich beschrieben. Ich nehme daraus nur folgende Daten:

Die Bahn des Meteors bildete mit dem magnetischen Meridian einen Winkel von 220° 50′ (das Meteor strich demnach von NO nach SW) und war sehr steil. Die Explosion hat in einer Höhe von etwa 7000 M. stattgefunden.

Alle Stücke des Meteors besitzen eine schwarze, rauh glasirte Kruste von 0.5 Mm. Dicke, sind mit unregelmässigen Vertiefungen versehen und gleichen in ihrem Aeussern einem unregelmässigen Granatoëder. Die innere Masse besteht aus grösseren oder kleineren braunen und gelben Kügelchen, die durch eine aschgraue Masse cementirt sind, so dass sie trachitischen Laven ähnlich erscheint. Schliffstücke lassen metallisches Eisen in Form von Körnchen, Zacken und Häärchen erkennen. Das spec. Gewicht beträgt 3.502.

Die Meteormasse enthält:

Metallisches Eisen	3.8 pCt.	3.7 pCt.
Silikat	96.2 -	96.3 -

und etwas Schwefeleisen. Das Eisen wurde mit dem Magnet herausgezogen, es enthielt etwas von der Silicatmasse beigemengt und zwar bei einem Versuche 13.54 pCt., bei einem zweiten 12.91 pCt.

Die reinen Eisenstückchen bestehen aus

Fe = 78.13 pCt.
Ni = 21.70 -
Cu = 0.17 -

Das Verhältniss Fe : Ni ist daher wie 4 : 1, wonach 78.44 pCt. Fe und 21.56 pCt. Ni erfordert werden.

Der Eisenkies enthält 63.84 pCt. Fe, er ist also Monosulfid, FeS, welches 63.64 pCt. Fe erfordert. Kupfer fehlte vollständig darin Nickel wurde nur in Spuren gefunden.

Zur Hauptanalyse wurde die ganze, von der Kruste befreite Masse genommen, ohne das Eisen auszuziehen. Davon waren durch H Cl zersetzbar: 60.50 pCt., 61.44 pCt., 61.79 pCt. Aus dem Rückstand wurde die Kieselsäure mit KHO ausgezogen.

Zusammensetzung der Masse, welche durch HCl

	1) zersetzt:	2) nicht zersetzt wird:
SiO_2	32.24	56.66
FeO	28.41	23.55
MgO	30.53	20.84
MnO	0.20	0.003
Na_2O	0.43	—
K_2O	0.09	—
Fe	0.70	—
Ni	0.17	—
FeS = 6.78 { Fe =	4.31	—
FeS = 6.78 { S =	2.47	—
Cr_2FeO_4	—	0.11
Phosphor	—	Spur
	99.55	101.163.

Belgrad, Chem. Laboratorium an der Fürstl. Serb. Hochschule, 1/13. December 1877.

---

23. B. W. Gerland: Ueber die Sulfate des Vanadpentoxydes.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Berzelius hat bereits zwei Verbindungen des Vanadpentoxydes mit Schwefeltrioxyd $V_2O_5 . 3 SO_3$ und $V_2O_5 . 2 SO_3$ beschrieben und ausserdem noch eine basische und eine übersaure erwähnt.

Das Vanadpentoxyd wird, je nach seiner Darstellung, von Schwefelsäure mehr oder weniger rasch aufgenommen. Das geschmolzene krystallinisch erstarrte Oxyd löst sich nur sehr langsam, während das durch Rösten des Ammonium-Vanadates erhaltene krystallinische Pulver ungleich schneller in Lösung übergeht. Die Zersetzung des Ammoniumsalzes vollzieht sich schon bei 140° in einem Luftstrom langsam und giebt ein dunkelbraunrothes Pentoxyd. Die Farbe wird in Folge von stärkerer Erhitzung heller, so dass man das Pentoxyd in allen Schattirungen vom dunklen Braunroth bis zum hellen Ziegelroth erhalten kann. Das dunkelgefärbte löst sich rasch und unter Erhitzen beim Vermischen mit Schwefelsäure, das hellere dagegen erst nach längerer Digestion in der Wärme. Die goldfarbige Meta-Venadsäure VHO_3 verhält sich, trotz der feinen Vertheilung, dem stark erhitzten hellgefärbten Venadpentoxyd ähnlich. Die erhaltenen Lösungen sind concentrirt syrupartig und rothbraun, ähnlich dem Eisenchlorid, und werden durch Verdünnung gelb und darauf grün (auch bei Abwesenheit von Tetroxyd); stark eingedampft scheiden sie ein hartes krystallinisches Salz von der Farbe des krystallisirten Eisenchlorides ab. Diese Verbindungen sind im festen Zu-

stand sowohl wie in ihren Lösungen sehr empfindlich gegen reducirende Substanzen, so dass ihre Reindarstellung nur gelingt, wenn man Staub und Feuergase auf das Vorsichtigste fernhält.

Um die Verbindung $V_2O_5 . 3SO_3$ zu erhalten, versuchte ich nach Berzelius' Vorschlag den Ueberschuss der Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur abzurauchen. Zur Vermeidung stellenweiser Ueberhitzung wurde die Schale mit der eingeengten Lösung in einem Luftbad bei ca. 200° gelassen so lange Nebel von Schwefelsäure entwichen. Der trockene Rückstand war oberflächlich grün geworden durch Reduction und Bildung des unlöslichen Salzes $V_2O_2 . 2SO_4$, im Innern dagegen ziegelroth und krystallinisch. Der Luft ausgesetzt zerfliesst er rasch zu einem rothbraunen, klaren Syrup, während Wasser, selbst in sehr kleiner Menge zugesetzt, sofort Ausscheidung von brauner Vanadsäure veranlasst; ist aber dem Wasser wenig Salpetersäure zugesetzt, so erfolgt vollständige Lösung, wenn nicht das Vanadylosulfat $V_2O_2 . 2SO_4$ zugegen ist, welches unangegriffen zurückbleibt. Dieses Verhalten wurde für die Analyse verwerthet.

1) Innere Masse: Gefunden $V_2O_2 . 2SO_4$ 1.38 pCt.; $PbSO_4$ 188.58 pCt.; V_2O_5 47.49 pCt.

2) Aeussere Kruste: Gefunden $V_2O_2 . 2SO_4$ 15.19 pCt.; $PbSO_4$ 161.60 pCt.; V_2O_5 43.35 pCt.

Berechnet für:

Unlösliches $V_2O_2 . 2SO_4$	1.38 pCt.	—	Mol.	15.19 pCt.	—	Mol.
V_2O_5	47.49	-	1	-	43.35	-	1	-
SO_3	49.46	-	2.38	-	42.66	-	2.25	-
	98.33 pCt.				101.20 pCt.			

Bei der Temperatur von 200° war demnach die Verbindung $V_2O_5 . 3SO_3$ schon theilweise zersetzt worden.

Lebhaftes Kochen der Lösung von Vanadpentoxyd in viel überschüssiger Schwefelsäure bewirkt die Ausscheidung kleiner Krystalle, die theils undurchsichtig braun, theils prachtvoll rubinroth, durchsichtig und stark glänzend erscheinen und wahrscheinlich reguläre Octaëder sind. Ist das Kochen nicht lange fortgesetzt, dann bilden sich während des Erkaltens feine goldgelbe, lebhaft glänzende Nadeln, deren Zusammensetzung dieselbe ist als die der Octaëder. Beide Arten von Krystallen ziehen Feuchtigkeit mit grosser Begierde an und zerfliessen zu einem gelbbraunen Syrup; in kaltem Wasser und Alkohol lösen sie sich; aber schon geringe Temperatur-Erhöhung veranlasst Ausscheidung brauner Vanadsäure. Die Darstellung ist sehr lästig durch das heftige Stossen, welches mit den Krystallen sich einstellt und durch die Dämpfe der Schwefelsäure. Trotz oft wiederholter Versuche ist es mir nicht gelungen, die Verbindung rein zu erhalten; eine Beimischung von unlöslichem $V_2O_2 2SO_4$ ist nur schwer zu vermeiden,

und die vollständige Trennung der Säure, sowie Abhaltung von Feuchtigkeit ist nicht erzielt. Als bestes Mittel gegen Reduction durch die Feuergase etc. habe ich einen Zusatz von Ueberchlorsäure erkannt, welche nach meiner Beobachtung das Vanadtetroxyd in Pentoxyd überführt.

Durch längeres Kochen wird der grösste Theil des Vanades in diesen Krystallen abgeschieden und die Flüssigkeit nimmt eine hellere Farbe an. Für die Analyse wurde die Säure noch heiss abgegossen und vor Feuchtigkeit geschützt erkalten lassen.

1.5849 Gr. der Säure gaben: $PbSO_4$ 4.7976; V_2O_5 0.0330. Berechnet V_2O_5 2.08 pCt.; SO_3 79.89 pCt.

Die Kryställchen wurden auf einem Bunsen'schen Trichter abgesogen, möglichst rasch zwischen getrocknete poröse Steine gebracht und diese unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen lassen. Die Analysen der so vorbereiteten Präparate führten zu folgenden Zahlen:

1) 0.9867 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0; $PbSO_4$ 2.0677; V_2O_5 0.3412.

2) 1.0433 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0.0570; $PbSO_4$ 2.1344; V_2O_5 0.3880.

3) 0.8529 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0.0776; $PbSO_4$ 1.6422; V_2O_5 0.2950.

4) 1.0979 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0.0863; $PbSO_4$ 2.1602; V_2O_5 0.4140.

5) 0.7967 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0; $PbSO_4$ 1.7554; V_2O_5 0.2709.

0.6790 Substanz gaben: H_2O 0.0597.

6) 0.6679 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0.0775; $PbSO_4$ 1.1890; V_2O_5 0.2716.

7) 0.7657 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0; $PbSO_4$ 1.5633; V_2O_5 0.2970.

8) 0.6248 Subst. gaben: unlösl. $V_2O_2 2SO_4$ 0; $PbSO_4$ 1.2653; V_2O_5 0.2680.

Berechnet für:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
$V_2O_2 2SO_4$	—	5.46	9.10	7.86	—	11.60	—	—	pCt.
V_2O_5	34.58	37.19	34,58	37.71	34.00	40.66	38.79	42.89	-
SO_3	52.69	54.01	50.83	51.95	58.17	47.00	53.90	53.47	-
H_2O	—	—	—	—	8.77	—	—	—	-
					100.94 pCt.				

Mit Rücksichtnahme auf die Schwierigkeiten, welche der Reindarstellung und der Behandlung dieser äusserst hygroskopischen Substanz entgegenstehen, ist man wohl gerechtfertigt, der Verbindung die Formel $V_2O_5 3SO_3$ zuzuschreiben und dieselbe als wasserfrei zu betrachten. Mit dieser Formel stimmen am besten die Analysen 2,

4, 6 und 7, welche der besseren Uebersicht halber hier nach Abzug der Beimischung von $V_2O_5\,2SO_4$ neben die berechnete Zusammensetzung gegeben sind.

	Gefunden. II.	IV.	VI.	VII.	Berechnet für $V_2O_5 . 3SO_3$.
V_2O_5	39.4	40.9	46.0	38.8	43.2.
SO_3	57.1	56.4	53.2	53.9	56.8.
H_2O (Differenz)	3.5	2.7	0.8	7.3	—
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0.

Lösungen von Vanadpentoxyd in viel überschüssiger Säure, welche, wie oben erwähnt, beim Kochpunkt der Schwefelsäure die Verbindung $V_2O_5 . 3SO_4$ absetzen, bilden längere Zeit bei Temperaturen zwischen 130 und 150° erhalten eine Krystallisation, welche sich schon äusserlich von der vorigen unterscheidet. Sie tritt in harten, undurchsichtigen, ziegelrothen Krusten auf, die an der Luft braun zerfliessen aber beim Uebergiessen mit Wasser, ja schon in Berührung mit einem Tropfen, braune, schwefelsäurehaltende Vanadsäure neben einer gelbbraunen Lösung bilden. Die einmal zerflossene Masse lässt sich mit Wasser verdünnen ohne Trübung, dagegen tritt bei gelindem Erwärmen, selbst schon bei längerem Stehen in der Kälte Bildung amorpher Vanadsäure ein. Die Analysen der Krystallkrusten zeigen, dass keine reine Verbindung vorlag, lassen aber keinen Zweifel, dass dieselben weniger Schwefelsäure im Verhältniss zum Pentoxyd enthalten, als die bei höherer Temperatur erhaltenen octaëdrischen, durchsichtigen und in Wasser klar löslichen Krystalle und deuten auf die wasserfreie Verbindung $V_2O_5\,2SO_3$. Sie wurde wie die Octaëder durch Abgiessen von der Säure und Abtrocknen zwischen porösen Steinen in getrockneter Luft zu den Analysen vorbereitet. Von 3 Darstellungen wurde erhalten:

1) 0.8359 Subst. gaben: $BaSO_4$ 1.2099; V_2O_5 = 10.7 Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03748 Gr. V_2O_5).

2) 1.0264 Subst. gaben: $PbSO_4$ 2.0497; V_2O_5 = 12.1 Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03748 Gr. V_2O_5).

0.8759 Gr. gaben H_2O 0.0430.

3) 0.8094 Substanz gaben: $PbSO_4$ 1.5574; V_2O_5 0.3937 Gr.; K_2SO_4 0.0072.

Berechnet für:	I.	II.	III.	Für $V_2O_5 . 2SO_3$.
V_2O_5	47.97	44.19	48.64	53.3.
SO_3	49.69	52.72	50.80	46.7.
H_2O	—	4.90	—	—
K_2O	—	—	0.80	—
	97.66		100.32	100.0.

Die Bildung dieser krystallinischen Krusten ist bereits von Fritsche beobachtet; dieser Forscher war aber geneigt, sie nach der

Formel $V_2O_3H_2O\,2SO_4$ zusammengesetzt zu betrachten. (Jahresbericht 1851. 35).

Das basische Sulfat $V_2O_5 . 2SO_3$ wird rein erhalten durch Erhitzen des neutralen Salzes ($V_2O_5 . 3SO_3$) auf die Temperatur des schmelzenden Bleies. Letzteres wurde in einem Reagensglas in schmelzendes Blei eingeführt, worauf bald Dämpfe von Schwefeltrioxyd auftraten. Die Zersetzung findet rasch statt, und ihre Vollendung giebt sich durch das vollständige Aufhören des Rauchens zu erkennen. Es bleibt eine hellrothe Masse mit lebhaft glänzenden, kleinen Krystallflächen; sie zerfliesst an feuchter Luft, wird aber schon durch die geringste Menge flüssigen Wassers unter Ausscheidung von Vanadsäure zersetzt, sie verhält sich demnach der aus der Lösung in Schwefelsäure bei 130—150° erhaltenen Verbindung gleich. Bei der Darstellung sind reducirende Agentien, namentlich die Flammengase, fern zu halten, da diese leicht Reduction verursachen und das grüne unlösliche Vanadylosulfat bilden. Das Material folgender Analysen war von verschiedenen Darstellungen erhalten.

1) 1.6509 Subst. gaben: unlösliches $V_2O_2\,2SO_4$ 0.0405; $BaSO_4$ 2.2260; V_2O_5 = 23.31 Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03766 Gr. V_2O_5).

2) 0.8903 Subst. gaben: unlösliches $V_2O_2\,2SO_4$ 0.0317; $BaSO_4$ 1.1968; V_2O_5 = 12.39 Cc. derselben Permanganatlösung.

3) 0.7503 Substanz gaben: unlösliches $V_2O_2\,2SO_4$ 0; $BaSO_4$ 1.0053; V_2O_5 = 10.7 Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.03748 Gr. V_2O_5).

		Berechnet für:				
	I.	Nach Abzug v. $V_2O_2\,2SO_4$	II.	Nach Abzug v. $V_2O_2\,8SO_4$	III.	für $V_2O_5\,2SO_3$
Unlösl. $V_2O_2\,2SO_4$	2.45	—	3.56	—	—	—
V_2O_5	53.04	53.40	52.27	53.11	53.45	53.30
SO_3	46.29	46.60	46.15	46.89	45.95	46.70
	101.78		101.98		99.40	100.00.

Dialyse der Lösungen von Vanadpentoxyd in Schwefelsäure. Eine heiss bereitete oder gekochte Lösung von Vanadpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser verdünnt auf den Dialysator gebracht, tritt rasch die freie Säure mit wenig Vanad an das äussere Wasser ab bis eine Verbindung entsprechend der Formel $V_2O_5 . 3SO_3$ verblieben ist; von diesem Punkte an verläuft die Ausscheidung von Schwefelsäure nur sehr langsam und die Zusammensetzung der rückständigen Lösung nähert sich mehr und mehr der Formel $V_2O_5\,2SO_3$, wie aus folgenden Bestimmungen erhellt:

1) Lösung, enthaltend 1 Gr. V_2O_5 in überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser zu 10 Cc. verdünnt, wurde auf die Membrane gebracht und in ein gleiches Volum Wasser dialysirt. Nach 3 Tagen

und fünfmaligem Erneuern des äusseren Wassers ergab die Analyse der zurückgebliebenen Flüssigkeit $PbSO_4$ 0.2503, V_2O_5 0.0502, entsprechend SO_3 0.661, V_2O_5 0.0502. SO_3 und V_2O_5 stehen demnach genau im Verhältniss von 3 Mol. zu 1 Mol.

2) Eine Sulfatlösung wie die vorige bereitet wurde in dem Dialysator auf dem 10fachen Volum Wasser schwimmen lassen und letzteres in drei Tagen siebenmal durch frisches ersetzt. Die Farbe der Vanadlösung war allmälig von gelbgrün in gelb übergegangen und lieferte:

$PbSO_4$ 0.3775, V_2O_5 0.0993.

Berechnet: SO_3 0.0970, V_2O_5 0.0993 d. i. im Verhältniss 1 Mol. V_2O_5, 2.29 Mol. SO_3.

3) Die auf dem Dialysator verbliebene Lösung ergab unter denselben Bedingungen:

$PbSO_4$ 0.2109 V_2O_5 0.0537

Berechnet: SO_3 0.0557 V_2O_5 0.0537 d. i. 1 Mol. V_2O_5 für 2.36 Mol. SO_3.

Wesentlich verschieden verhält sich eine kalt bereitete Lösung des braunrothen Vanadpentoxydes, erhalten durch Rösten des Ammoniumsalzes bei niederer Temperatur, — 20 Gr. V_2O_5 wurden in 45 Gr. SH_2O_4 gelöst unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung, mit Wasser auf 300 Cc. verdünnt und in 400 Cc. Wasser dialysirt. Die Vanadlösung wird bald blutroth, ähnlich dem Eisen-Acetat, und am 3. Tage nach 2maligem Wechseln des Wassers ist eine grosse Menge brauner Vanadsäure auf dem Dialysator und eine geringere Menge im äusseren Wasser abgeschieden. Die rothe Farbe der Lösung geht auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in lauchgrün über.

Aus 10 Cc. der klaren Lösung wurden erhalten: $PbSO_4$ 0.7642, V_2O_5 0.2532. Berechnet SO_3 0.2017, V_2O_5 0.2532. 1 Mol. V_2O_5: 1.81 Mol. SO_3. Diese Lösung setzt bei längerem Stehen braune Vanadsäure ab unter Verbleichen der blutrothen Farbe und allmäligem Uebergang durch gelb zu grün. Nach 5tägigem Stehen wurden in 20 Cc. derselben gefunden:

$PbSO_4$ 1.5297, V_2O_5 0.2610. Berechnet SO_3 0.4034 Gr. V_2O_5 0.2610 Gr. 1 Mol. V_2O_5: 3.53 Mol. SO_3.

Sieben Tage später wurde die Lösung wieder analysirt.

20 Cc. gaben $PbSO_4$ 1.5157, V_2O_5 0.2687. Berechnet SO_3 0.4008 Gr., V_2O_5 0.2687 Gr. 1 Mol. V_2O_5: 3.43 Mol. SO_3.

Demnach war während der Zeit etwas Vanadsäure gelöst worden.

Ferner wurde eine Lösung des dunkeln Pentoxydes in denselben Gewichtsverhältnissen kalt hergestellt, wie die oben erwähnte gekochte Lösung und auf demselben Apparat unter Einhaltung der nämlichen Bedingungen der Dialyse unterworfen. Während die gekochte Sulfatlösung klar geblieben war und nach 3 Tagen die

Verbindung V_2O_5 $3SO_3$ enthielt, verlief in diesem Falle die Zersetzung mit denselben Erscheinungen, die oben von der kalt bereiteten Lösung angegeben sind, sie wurde blutroth und schied Vanadsäure ab. In derselben wurden gefunden:

$PbSO_4$ 0.1074, V_2O_5 0.0487. Berechnet SO_3 0.02835 Gr., V_2O_5 0.0487 Gr. 1 Mol. V_2O_5: 1.32 Mol. SO_3.

Die bei niederer Temperatur bereitete Lösung des Vanadpentoxydes in Schwefelsäure besitzt dieselbe Farbe wie die gekochte, und in beiden geht die Farbe durch Verdünnung mit Wasser gleichmässig durch gelb in lauchgrün über. Trotzdem besteht zwischen ihnen eine erhebliche Verschiedenheit in der Constitution, wie die Dialyse nachgewiesen hat. Es ist danach anzunehmen, dass die kalt gehaltene Lösung eine molekulare Verbindung von Vanadpentoxyd mit wahrscheinlich Schwefelsäure, während die erhitzte die atomistische Verbindung: Vanadylidsulfat $V_2O_2\,3SO_4$ enthält. Diese ist als das neutrale Salz des Vanadylidoxydes $V_2O_2 . O_3$ (Pentoxid) zu betrachten, während die beim Erhitzen im Bleibad oder andauerndem Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure auf 150° sich bildende, als ein basisches Salz: $V_2O_2 . O . 2SO_4$ anzusehen ist.

Doppelsalze des Vanadylidsulfates. Berechnete Mengen von $V_2O_2\,3SO_4$ und K_2SO_4 wurden in wenig Wasser gelöst und gemischt. Die Lösung bleibt anfangs klar, wenn die Temperatur nicht über Blutwärme ist, scheidet aber bald eine Menge bernsteingelber, durchsichtiger oder trüber Krystalle oder traubiger Massen aus und nur wenig Vanad bleibt in Lösung. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, einigemale mit Wasser abgewaschen, zwischen Fliesspapier abgerieben und über Schwefelsäure getrocknet. Sie werden von Wasser unter Zersetzung und Abscheidung eines braunen Körpers gelöst, weshalb das Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden darf. An der Luft sind sie unveränderlich, verlieren aber ihr Wasser vollständig bei 100°. Die Analysen des Salzes führen zu der Formel: $K_2O . V_2O_5 . 2SO_3 . 6H_2O$. Ich habe versucht, durch Zusatz von mehr oder weniger Schwefelsäure bei verschiedenen Darstellungen die Zusammensetzung des Produktes zu ändern, um wo möglich zu einem Alaun zu gelangen; aber wie ich auch die Bedingungen stellen mochte, es resultirte immer dieselbe Verbindung. Diese bildete sich auch durch Vermischung des an der Luft zerflossenen basischen Vanadylidsulfates $V_2O_2 . O . 2SO_4$ mit Kaliumsulfat-Lösung. Die Krystalle erreichen eine Länge von 2—3 Mm., wenn sie sich in verdünnten Lösungen bilden; aber ausgebildete Individuen, die eine Bestimmung zuliessen, konnten nicht erhalten werden. Mein Freund, Hr. F. Hurter hat sie der krystallographischen Untersuchung unterzogen und 2 optische Achsen beobachtet; er lässt aber unentschieden, ob sie monoklinisch

oder anorthisch sind. Folgende Analysen sind mit Material verschiedener Darstellungen ausgeführt.

1) 1.0000 Gr. Subst. gab	$PbSO_4$ 1.1031,	K_2SO_4 0.3025,	V_2O_5 0.3477
2) 0.9729 - - - -	1.1103, -	0.2974, -	0.3064
3) 1.0008 - - - -	1.1458, -	0.3155, -	0.3278
(Verlust bei 100° 0.1936.)			
4) 1.0006 Gr. Subst. gab -	— -	— -	—
(Verlust bei 100° 0.1948.)			
0.9980 Gr. Subst. gab -	0.9006, -	0.2390, -	0.2692

Berechnet für	I.	II.	III.	IV.	$K_2O.V_2O_5.2SO_3.6H_2O$
H_2O	—	—	19.36	19.48	19.82
V_2O_5	34.77	31.49	32.78	33.73	33.52
K_2O	16.35	16.53	17.06	16.22	17.29
SO_3	29.12	30.13	30.51	29.80	29.37
			99.71	99.23	100.00

Diese Krystalle werden schon von kaltem Wasser zersetzt unter Bildung einer gelben Lösung und eines braunen Schlammes. Erstere scheidet beim Erwärmen mehr von dem braunen Körper ab. Der mit kaltem Wasser entstehende Schlamm wurde abfiltrirt, etwas gewaschen, ausgepresst und an der Luft getrocknet zur Analyse verwandt:

0.5550 Gr. Substanz gaben: $PbSO_4$ 0.0126, K_2SO_4 0.0781, V_2O_5 0.4330.

	Berechnet.
V_2O_5	78.02
K_2O	6.30
SO_3	0.60
(Differenz) H_2O	15.08
	100.00.

Es ist demnach das Kalium, welches ursprünglich als Sulfat zugesetzt war, in Verbindung mit dem Vanadyl getreten; die rationelle Formel der Krystalle wird demgemäss sein:

$$V_2O_2 . \begin{matrix} O_2 . K_2 \\ O_2SO_2 \\ O_2SO_2 \end{matrix} .$$

Ammoniumsulfat bewirkt mit Vanadylidsulfat eine analoge Umsetzung. Aus der Mischung der concentrirten Lösungen abgewogener Mengen von Am_2SO_4 und $V_2O_2.3SO_4$ scheiden sich nach dem Einengen über Schwefelsäure rostbraune, warzige Gebilde ab, die sich unter dem Mikroskop zu paralell liegenden, sehr feinen Nadeln von ca. 0.1 Mm. Länge auflösen. Die neue Verbindung unterscheidet sich wesentlich von der vorigen durch ihr Verhalten gegen Wasser, indem sie von demselben in der Kälte ohne Abscheidung von Vanadsäure und zwar reichlich gelöst wird. Diese Leichtlöslichkeit erschwert die

Reindarstellung sehr; in der That führte die Analyse zu Zahlen, welche nur annähernd der Formel: $V_2O_3 . Am_2O_3 . 2SO_4 . 4H_2O$ entsprechen, aber einen Austausch von SO_4 gegen Am_2O_3 in dem Vanadylidsulfat ($V_2O_3 . 3SO_4$) bestimmt nachweisen.

Die warzigen Krystallgruppen wurden auf dem Bunsen'schen Filter abgesogen und darauf noch zweimal mit wenig Wasser angerührt wieder auf das Filter gebracht, schliesslich zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.9528 Gr. Substanz gaben: $AmCl$ 0.2292, $BaSO_4$ 1.0082, V_2O_5 109.1 Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.003070 Gr. V_2O_5).

Berechnet.		Berechnet für $V_2O_3 . Am_2O_3 . 2SO_4 . 4H_2O$
V_2O_5	35.15	39.14
Am_2O	11.69	11.14
SO_3	36.67	34.29
K_2O (Differenz)	16.49	15.43
	100.00	100.00.

Mit Natriumsulfat scheint sich das Vanadylidsulfat weder zu verbinden noch umzusetzen. Die kalt gemischten Lösungen bleiben klar, beim Abdampfen unter niederer Temperatur bilden sich hochgelb gefärbte, klare Krystalle, welche nach der Analyse als Glaubersalz ($Na_2SO_4 . 10H_2O$) mit wenig Vanadsäure erkannt wurden. Die Lösung von Natriumacetat scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig gallertartige Vanadsäure ab und aus dem Filtrat krystallisirt nach dem Concentriren gelbgefärbtes Natriumsulfat.

Magnesiumsulfat verhält sich, mit Vanadylidsulfat gelöst, wie Natriumsulfat; es krystallisirt in seiner ursprünglichen Form aus der eingeengten Lösung.

Die grosse Energie, mit welcher Kalium in Vanad-Verbindungen einzutreten strebt, hat sich somit auch in den sauren Lösungen des Vanadylidsulfates erwiesen. Auf dieselbe habe ich bereits bei Besprechung der Fällung ammoniakalischer Vanadatlösungen mittelst Chlorammonium und der aus sauren Lösungen sich bildenden Vanadylosulfate aufmerksam gemacht. Dass dem Kalium in dieser Beziehung das Ammonium nahe steht, ist bei der Beschreibung der Metavanadsäure erwähnt. Auch die unlöslichen Vanadidsulfate: $V_2 3SO_4$ und $V_2H_2 4SO_4 . 2H_2O$, über welche ich bald zu berichten hoffe, lassen sich nicht frei von Kalium erhalten, wenn solches in der sauren Lösung enthalten ist, aus welcher sie sich bilden.

Macclesfield, im November 1877.

24. Arthur Michael und Lewis M. Norton: Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf aromatische Amine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLII.)
(Eingegangen am 31. December.)

Die Anwendbarkeit des Chlorjods zur Jodirung in der aromatischen Reihe wurde zuerst von P. Schützenberger im Jahre 1861 nachgewiesen, indem er durch Einwirkung dieses Reagens auf benzoësaures Natrium Mono- und Dijodbenzol darstellte. Bald darauf erhielten Schützenberger und Sengewald durch Einwirkung des Chlorjods auf nitrobenzoësaures Natrium ein nicht völlig reines Nitrojodbenzol; mit Phenol bildeten sich gleichzeitig Mono- und Dijodphenol. Später wurde durch längere Einwirkung eines Ueberschusses von Chlorjod auf Phenol auch Trijodphenol von Schützenberger dargestellt. Ein weiterer Beitrag zur Kenntniss der Einwirkung des Chlorjods auf aromatische Substanzen hat J. Stenhouse geliefert. Es gelang ihm indessen nur in einem Falle ein durch glatte Substitution entstehendes jodirtes Produkt zu erhalten und zwar das Trijodorcin. Analog hat der Eine von uns und T. H. Norton durch Einwirkung des Chlorjods auf Resorcin, Trijodresorcin erhalten.

Wir haben die Einwirkung von Chlorjod auf aromatische Verbindungen wieder aufgenommen und richteten unsere Aufmerksamkeit zunächst auf sein Verhalten gegen die Amine. Bekanntlich gelang es A. W. Hofmann durch Einwirkung von Jod auf Anilin nur Monojodanilin darzustellen; die Entstehung von höher jodirten Anilinen bei dieser Reaction ist indessen vermuthet[1]) worden, ohne dass man sie bisher auf diese Weise isolirt hat. Diese Verbindungen haben indessen einige Wichtigkeit, da die bis jetzt fast unbekannten Tri- und Tetrajodbenzole sich wohl daraus darstellen liessen. Die Einwirkung des Chlorjods auf Anilinsalze ist schon von Stenhouse untersucht. Es wurde dabei eine Verbindung erhalten, aus deren Elementaranalysen keine befriedigende Formel abzuleiten war, und Stenhouse glaubte deshalb eine neue complicirte Klasse von Jodverbindungen erhalten zu haben. Auffallend erschien es uns, dass während Stenhouse nahezu 15 pCt. zu wenig Jod für das nach der angegebenen Darstellungsweise zu erwartende Trijodanilin erhielt, die von ihm ausgeführten C-, H- und N-Bestimmungen Zahlen lieferten, die mit den berechneten für Trijodanilin sehr gut übereinstimmen. Wir werden weiter unten zeigen, dass diese Verbindung in der That Trijodanilin war, welches nur durch unrichtige Jodbestimmungen verkannt wurde.

Das von uns angewandte Chlorjod wurde dargestellt durch Ueberleitung eines trocknen Chlorstroms über Jod, bis das Gewicht des

[1]) Losanitsch, diese Ber. V, 157. Mills, Ann. Chem. Pharm. CLXXVI, 356.

letzteren eine um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hat. Monochlorjod, das auf diese Weise dargestellt wird, erstarrt nach kurzer Frist schon über dem Gefrierpunkt des Wassers zu zolllangen, hyacinthrothen Nadeln, die scheinbar ohne Zersetzung mehrere Wochen in geschlossenen Gefässen sich aufbewahren lassen. Wir haben bei der Einwirkung dieses Reagens auf die von uns untersuchten Amine dasselbe stets in den berechneten Mengen dampfförmig eintreten lassen in Lösungen der letzteren. Man erreicht dieses durch Erhitzen der, das Chlorjod enthaltenen Flasche auf dem Wasserbade, während man einen kräftigen Luftstrom mittelst eines Aspirators durch eine damit verbundene, die Lösung des Amins enthaltene zweite Flasche leitet. Chlorjod scheint im Luftstrom unzersetzt überzugehen, wenigstens haben wir die Bildung von chlorirten Verbindungen niemals beobachtet, selbstverständlich konnten sich kleine Mengen indessen leicht unsere Aufmerksamkeit entzogen haben.

Einwirkung von Chlorjod auf Acetanilid.

Man löst das Acetanilid in viel Eisessig; die, nach der Behandlung mit 1 Mol. Chlorjod dunkel gefärbte Lösung setzt beim längeren Stehen etwa die Hälfte des Jodacetanilids ab, der Rest fällt beim Zusatz von viel Wasser aus.

Das Jodacetanilid erhält man auf diese Weise als einen dunkel gefärbten krystallinischen Niederschlag, welcher durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten wird.

Die Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet.	Gefunden.
48.65	48.53.

Es bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse rhombische Tafeln, deren Ecken meist abgestumpft sind. Wenig in kaltem, löst es sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf. In Alkohol sowie Eisessig ist es sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 181½°. Kocht man diese Verbindung einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, vertreibt durch Erhitzen den Ueberschuss der Säure, so erhält man durch Neutralisirung mit Ammoniak das Jodanilin [1]) von dem Schmelz-

[1]) Dieses Jodanilin wird, da es Griess einerseits durch Reduction des aus dem Paranitranilin dargestellten Paranitrojodbenzols erhalten und Körner anderseits den Zusammenhang des aus dieser Verbindung dargestellten Jodphenols mit Hydrochinon nachgewiesen hat, gewöhnlich als eine Paraverbindung aufgefasst. Hr. Hübner (diese Berichte X, 1717) hält es für eine Orthoverbindung, ohne indessen auf die Gründe, welche ihn zu dieser Ansicht bestimmte, näher einzugehen. Er sagt nur: „Jodcyan und Anilin giebt, wie bekannt, Jodanilin und zwar das Jodanilin mit dem Schmelzpunkt 83° (?), dasselbe Jodanilin entsteht aus Jod und Anilin, ist also wohl Orthojodanilin." Auf Seite 1718 wird über ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Jodanilin berichtet, welches aus dem durch Einwirkung von Jodcyan auf Benzanild erhaltenden Jodbenzanilid dargestellt wurde, dieses wird,

punkt 60°. Chlorjod wirkt mitten auf Acetanilid ganz analog wie Chlor und Brom unter Bildung einer Paraverbindung.

Die Ausbeute von Parajodacetanilid ist eine recht günstige, man erhält 80 bis 90 pCt. der theoretischen. Da bei der Bildung von Parajodanilin durch directe Einwirkung von Jod auf Anilin nur die Hälfte des Jods zur Bildung des Jodanilins verwendet werden kann, und ausserdem nach den neueren Angaben von Mills[1]) die Ausbeute eine nicht sehr erhebliche ist, dürfte die indirecte Darstellung aus Parajodacetanilid die vortheilhafteste sein. Parajodacetanilid wird von concentrirter Salpetersäure schon bei sehr gelindem Erwärmen unter Auftreten von freiem Jod zersetzt: löst man es dagegen im mehrfachen Volumen Eisessig, bringt dazu etwa das gleiche Volumen concentrirter Salpetersäure und erhitzt gelinde einige Zeit, so gelingt es, allerdings unter Eleminiren der Acetylgruppe, eine nitrirte Verbindung zu erhalten. Durch Neutralisiren erhält man das Nitroparajodanilin als einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus Weingeist sich leicht reinigen lässt.

	Berechnet für $C_6H_5JN_2O_2$.	Gefunden.
J	48.10	48.46.

Aus Alkohol erhält man das Nitroparajodanilin als lange orangegelbe Nadeln, die bei 122° schmelzen. In Wasser, selbst in heissem löst es sich wenig, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. Es löst sich in Salzsäure viel leichter als in Wasser, indessen nur als solches, da es nicht mehr fähig ist Salze zu bilden. Chlorjod wirkt im Gegensatz zu der Bildung von Dibrom- und Dichloracetaniliden durch weitere Einwirkung von Brom und von Chlor auf die Monoverbindungen nicht weiter auf Jodacetanilid ein: man erhält auch nur diese Verbindung durch Einwirkung von 2 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Acetanilid.

Einwirkung von 2 Molekülen Chlorjod auf 1 Molekül essigsaures Anilin.

Das Anilin wird im mehrfachen Volumen Eisessig gelöst und die berechnete Menge Chlorjod dampfförmig eingeleitet, indem für das Abkühlen der, das essigsaure Anilin enthaltenden Flasche gesorgt wird.

Man versetzt die dunkel gefärbte Lösung mit viel Wasser, wodurch zuerst eine schwarze Masse sich abscheidet; die davon abfil-

---

auch ohne Weiteres, für eine Paraverbindung gehalten. Es entspricht, soweit die Eigenschaften angeführt sind, dem indirect aus Metanitranilin von Griess dargestellten Metajodanilin.

Es ist gewiss bemerkenswerth, dass durch Einwirkung von Jodcyan auf Benzanilid ein Metajodderivat entstehen soll, während Chlorjod auf Acetanilid unter Bildung eines Parajodderivats einwirkt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXVI, 354.

trirte Lösung setzt beim längeren Stehen lange Nadeln ab, worüber weiter unten die Rede sein wird. Aus dem schwarzen Niederschlag ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol eine nur wenig gefärbte, krystallinische Verbindung zu erhalten; viel vortheilhafter ist es indessen, den Niederschlag gleich mit Wasserdampf in Gegenwart von Kalilauge zu behandeln. Die Verbindung geht allerdings sehr langsam über, ist aber dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein zu erhalten. Der dunkele Rückstand enthält einen violetten Farbstoff, auf dessen Reindarstellung wir verzichten müssen.

Die Analyse der krystallinischen Substanz lieferte die folgenden Zahlen, die mit den berechneten für Dijodanilin übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C	20.86	21.38	—	—
H	1.46	1.97	—	—
J	73.62	—	73.09	—
N	4.06	—	—	4.23
	100.00.			

Das Dijodanilin stellt lange, weisse Nadeln dar, welche bei 95° bis 95½° schmelzen und erst bei 63° wieder erstarren. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch in heissem ist die Löslichkeit nur gering. In kaltem Alkohol löst es sich etwas, sehr leicht dagegen in heissem. Auch von Eisessig wird es ziemlich leicht aufgenommen. Reines Dijodanilin geht mit Wasserdampf sehr leicht über, indem es einen eigenthümlichen penetranten Geruch verbreitet; das langsame Uebergehen mit Wasserdampf bei der Gewinnung der Verbindung ist veranlasst durch Anwesenheit fremder Substanzen. Das Dijodanilin besitzt wie die aus Dichlor- und Dibromacetaniliden dargestellten Dichlor- resp. Dibromaniline noch schwach basische Eigenschaften. Man erhält das salzsaure Salz durch Auflösen der Base in siedender concentrirter Salzsäure, das Salz scheidet sich in Gestalt langer weisser Nadeln beim Erkalten ab. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lässt sich nicht genau angeben, da sie sich schon theilweise unter 100° zu zersetzen anfangen.

	Berechnet für $C_6H_3J_2NHCl$.	Gefunden.
Cl	9.30	9.88.

In Aether sind sie fast unlöslich. Von Wasser werden sie vollständig in die freie Base und Salzsäure gespalten. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Dijodanilin schon in der Kälte, wohl unter Bildung einer Nitroverbindung, die kochende Säure bewirkt Abscheidung von Jod. Concentrirte Schwefelsäure löst es nicht in der Kälte, beim Erhitzen wird es aber unter Entwickelung von Joddämpfen aufgelöst.

Die oben erwähnten Nadeln sind meistentheils ein Gemenge von Mono- und Dijodanilin. Zur Trennung löst man das Gemenge in siedender Salzsäure, lässt erkalten und behandelt alsdann den entstandenen Niederschlag mit heissem Wasser, wodurch das salzsaure Jodanilin in Lösung geht, während das Dijodanilin ungelöst zurückbleibt.

Einwirkung von 3 Molekülen Chlorjod auf 1 Molekül salzsaures Anilin.

Wir haben zur Darstellung eines Trijodanilins zunächst 3 Mol. Chlorjod in einer Lösung von 1 Mol. Anilin in Essigsäure dampfförmig geleitet, die Erfahrung zeigte aber, dass es viel vortheilhafter ist eine mässig verdünnte salzsaure Lösung anzuwenden.

Die, nach der Behandlung mit Chlorjod sehr dunkel gefärbte Lösung setzt nach und nach einen schmutzigen amorphen Niederschlag ab, wobei die darüber stehende Flüssigkeit sich aufklärt. Im Laufe einiger Stunden wird abfiltrirt, das hellbraun gewordene Filtrat mit viel Wasser versetzt und etwa 12 Stunden sich selbst überlassen. Die abgeschiedenen, langen, röthlich gefärbten Nadeln werden zur weiteren Reinigung mit sehr wenig Eisessig ausgekocht, wodurch der grösste Theil der färbenden Verunreinigung entfernt wird, alsdann in alkoholischer Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und zuletzt drei- oder viermal aus Alkohol umkrystallisirt. Nach diesem Verfahren entfernt man ziemlich leicht eine sonst sehr hartnäckig haftende röthliche Substanz.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6 H_4 J_3 N$.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.	Stenhouse, Mittelzahlen.
C	15.28	15.62	—	—	—	15.66
H	0.86	1.23	—	—	—	1.07
N	2.97	—	3.08	—	—	3.22
J	80.89	—	—	80.35	81.75	66.23
	100.00.					

Man erhält auf diese Weise das Trijodanilin in Gestalt langer weisser Nadeln, welche unzersetzt bei 185½° schmelzen und bei 146° wieder erstarren. In Wasser, kaltem wie heissem, vollkommen unlöslich, löst es sich etwas in mässig concentrirter heisser Salzsäure, fällt aber beim Erkalten wieder unverändert aus. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, von kochendem dagegen wird es ziemlich leicht aufgelöst; beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich häufig zolllange Nadeln ab, die in der That, wie Stenhouse schon hervorhebt, Aehnlichkeit mit den schönen Krystallen des sublimirten Pthalsäureanhydrids besitzen. Die besten Lösungsmittel sind indessen Schwefelkohlenstoff und Essigäther, von welchen es mit grosser Leich-

tigkeit aufgenommen wird, auch Eisessig vermag es ziemlich leicht aufzulösen.

Mit Wasserdampf ist es flüchtig, indessen schwieriger als das Dijodanilin; es verbreitet dabei auch einen ähnlichen penetranten Geruch wie jene Verbindung. Dem Trijodanilin gehen basische Eigenschaften ab, es lässt sich aus sehr concentrirter Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Das Trijodanilin wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, von sehr concentrirter wird es unter Bildung eines neuen Körpers, wohl einer nitrirten Verbindung, aufgelöst, dabei findet eine geringe Abscheidung von Jod statt; rauchende Salpetersäure zersetzt die Verbindung schon in der Kälte vollkommen, unter Ausscheidung von Jod. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte geschwärzt, gelindes Erwärmen veranlasst die Entwickelung von Joddämpfen.

Wie oben schon erwähnt wurde, hat Stenhouse [1]) vor längerer Zeit durch Einwirkung einer Lösung von Chlorjod in Salzsäure auf Anilinsalze einen schönen krystallinischen Körper erhalten. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des Trijodanilins vollkommen überein, auch die angeführten Analysen, deren Mittelzahlen oben angeführt sind, weichen mit Ausnahme der Jodbestimmungen nicht viel von den unserigen ab. Wir haben indessen, um jeden Zweifel über die Identität der beiden Verbindungen zu beseitigen, die von Stenhouse angegebene Verfahrungsweise wiederholt und überzeugten uns dadurch, dass die beiden Verbindungen in allen Stücken sich gleichen. Was dieser Darstellungsweise betrifft, so ist sie nicht nur viel umständlicher als die oben angegebene, sondern liefert auch wegen der ungleich grösseren Bildung von amorphen Nebenprodukten eine wenige günstige Ausbeute. Indessen lässt auch bei dem von uns eingeschlagenen Verfahren die Ausbeute viel zu wünschen übrig, da wir nicht über 15 pCt. der theoretischen erhielten.

Einwirkung von Chlorjod auf Metanitranilin.

In der Erwartung, dass durch die Einwirkung von Chlorjod auf Metanitranilin, gleich wie bei der Einwirkung von Brom auf diese Verbindung ein trisubsituirtes Derivat entstehen wurde, liessen wir 3 Mol. des ersteren dampfförmig in eine salzsaure Lösung von 1 Mol. des letzteren eintreten. Nach längerem Stehen verdünnt man die Lösung mit Wasser, wodurch eine gelbe Substanz im Laufe einiger Stunden sich abscheidet. Dieser Niederschlag ist ein Gemenge von zwei Verbindungen, von welchen eine, die in überwiegender Menge gebildete, sehr leicht im reinen Zustande erhalten werden kann, indem man den Niederschlag in heissem Alkohol auflöst; beim Erkal-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 213.

ten scheidet sich die Substanz als lange feine Nadeln ab, die durch abermaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein erhalten werden; die zweite in Alkohol viel löslichere Verbindung bleibt dabei in den Mutterlaugen. Die Analyse der gelben Nadeln ergaben Zahlen, welche der Formel $C_6 H_4 J_2 N_2 O_2$ entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	18.46	19.00	—
H	1.02	1.38	—
J	65.12	—	65.66

In Alkohol, selbst in kaltem, ist das Dijodmetanitranilin leicht löslich, dagegen fast unlöslich in kaltem Essigäther. Der Schmelzpunkt liegt bei 145½°. Mit concentrirter Salzsäure gekocht geht es in das salzsaure Salz über, welches durch Wasser in die Base und Salzsäure gespalten wird. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte ohne Abscheidung von Jod gelöst. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nahezu die theoretische. Eine Lösung von Chlorjod in Salzsäure wirkt selbst bei 100° nicht auf diese Verbindung ein.

Beim Verdünnen der oben erwähnten alkoholischen Filtrate mit viel Wasser fallen neben gelben Nadeln des Dijodnitranilins gelbe Tafeln aus. Annähernd kann man die beiden Verbindungen trennen durch Behandlung mit kaltem Essigäther, wobei der grösste Theil des Dijodnitranilins ungelöst zurückbleibt. Durch Zusatz von Wasser erhält man die Verbindung in Gestalt schöner Tafeln, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind. Eine vollkommene Reindarstellung dieser Verbindung gelang uns indess wegen des sehr untergeordneten Auftretens nicht. Günstiger gestaltet sich die Ausbeute an dieser Substanz nicht, wenn man 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Metanitranilin einwirken lässt. Der Schmelzpunkt liegt bedeutend unter dem des Dijodnitranilins zwischen 85—95°. Die Verbindung ist muthmasslich ein Monojodderivat des Metanitranilins.

Einwirkung von Chlorjod auf Paranitranilin.

Wie bei der Einwirkung des Chlorjods auf Metanitranilin werden auch hier zwei Jodderivate gleichzeitig gebildet und zwar eins im überwiegenden Verhältnisse. Man verfährt dabei ganz in analoger Weise, indem man 2 Mol. Chlorjod in einer mässig verdünnten salzsauren Lösung von 1 Mol. des Paranitranilins leitet, die Lösung mit viel Wasser verdünnt und einige Zeit sich selbst überlässt. Der schöne krystallinische Niederschlag wird wiederholt mit heissem Wasser extrahirt, wodurch man leicht den grössten Theil in Auflösung bringt, der in heissem Wasser fast unlösliche kleine Rückstand enthält einen zweiten Körper, welcher weiter unten beschrieben wird.

Beim Erkalten der wässrigen Auszüge scheiden sich canariengelbe lange Nadeln ab, welche zur vollkommenen Reindarstellung nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6 H_5 N_2 JO_2$.	Gefunden. I.	II.
C	27.27	27.71	—
H	1.89	2.22	—
J	48.10	—	47.91

Das Monojodparanitranilin löst sich in kaltem, wie heissem Alkohol sehr leicht, auch in heissem Wasser, wie aus der Darstellung sich ergiebt, ist es ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 105½°. Die Ausbeute ist sehr günstig, etwa 70 bis 80 pCt. der theoretischen. Erhitzt man das Jodparanitranilin mit concentrirter Salzsäure, so nimmt es eine gelblich weisse Farbe an, indem es in das salzsaure Salz desselben übergeht. Dieses Salz schmilzt erst bei 162 bis 164° unter Zersetzung. Von Wasser wird es sofort in die freie Basis und Salzsäure gespalten.

Der in heissem Wasser unlösliche röthlich gelbe Rückstand enthält eine zweite Verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch Alkohol und Nitrobenzol zuletzt einmal aus viel Alkohol sich reinigen lässt. Die Ausbeute an dieser Substanz ist nur eine sehr minimale. In der Meinung, dass durch Einwirkung von Chlorjod auf das Paranitranilin, anstatt wie oben auf das salzsaure Salz desselben, die Ausbeute an dieser Verbindung günstiger ausfallen dürfte, haben wir 2 Mol. Chlorjod in eine Lösung von 1 Mol. Paranitranilin in Chloroform geleitet. Es zeigt sich in der That, dass in diesem Falle die Alleinbildung der zweiten Substanz und zwar in fast theoretischer Menge stattfindet. Beim Stehen setzt sich ein grosser Theil der Verbindung aus der Lösung ab, den Rest erhält man durch Zusatz von Alkohol und Entfernung des Chloroforms durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade. Die weitere Reinigung der auf diese Weise erhaltenen krystallinischen Verbindung geschah durch zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Essigäther und Alkohol.

Die Formel $C_6 H_4 J_2 N_2 O_2$ verlangte 65.12 pCt. Jod, während 65.25 pCt. gefunden wurde.

Aus Alkohol krystallisirt das Dijodparanitranilin in Gestalt kurzer hellgelber Nadeln oder Prismen, welche in reflectirtem Lichte einen schönen blauen Reflex besitzen und bei 243—244° schmelzen. In Alkohol selbst in kochendem nur wenig löslich, leichter löst es sich dagegen in Chloroform oder Essigäther; heisses Nitrobenzol nimmt es sehr leicht auf. Es ist ohne basischen Charakter.

Einwirkung von Chlorjod auf salzsaures Paratoluidin.

Die leichte Bildung des Jodacetanilids aus Chlorjod und Acetanilid veranlasste uns zu versuchen ein entsprechendes Derivat des Acetparatoluid darzustellen. Es zeigt sich nun das merkwürdige Resultat, dass das Chlorjod ohne Einwirkung auf Acetparatoluid ist. Es war dies um so überraschender, da man durch Einwirkung von Chlor und von Brom auf diese Verbindung leicht Chlor- resp. Bromacettoluide erhalten hat.

Das Jodiren des Paratoluidins gelingt indessen leicht, wenn man anstatt Acetparatoluid eine salzsaure Lösung des Paratoluidins anwendet. Wir haben die Einwirkung von 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. salzsaures Paratoluidin untersucht.

Nach Verlauf einiger Stunden klärt sich die dunkel gefärbte Lösung auf, indem eine schwarze amorphe Masse sich abscheidet, die man filtrirt; beim längeren Stehen setzt sich nun ein flockiger weisser Niederschlag ab, welcher durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird.

Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_7 H_7 J_2 N$.	Gefunden.
J	70.75	71.41.

Das Dijodparatoluidin krystallisirt in Gestalt langer, feiner, verästelter Nadeln, welche bei 124½° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem, auch nur wenig in heissem Wasser. In kaltem Alkohol ziemlich, löst es sich sehr leicht in heissem.

Das Filtrat, aus welchem diese Substanz sich abgeschieden hat, gibt mit Ammoniak neutralisirt eine Ausscheidung von unverändertem Toluidin.

Die Einwirkung von 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Paratoluidin scheidet sich durch Bildung eines Dijodderivats von der Einwirkung von Brom auf Paratoluidin in entsprechendem Verhältnisse, wobei hauptsächlich ein Monobromderivat entsteht. Vielleicht erhält man ein Monojodparatoluidin, wenn man 1 Mol. Chlorjod auf 2 Mol. Paratoluidin einwirken liesse.

Die untersuchten Fälle der Einwirkung von Chlorjod auf aromatische Amine zeigen zur Genüge, dass dieses Reagens wegen der grösseren Reactionsfähigkeit als das Jod, zur Darstellung höher substituirter Jodaminderivate sich besonders eignet. Trotzdem es uns gelungen ist Di- und Trijodaniline mittelst dieses Reagens darzustellen, ist es im Betreff der Reactionsfähigkeit bei Weitem nicht dem Brom oder dem Chlor zur Seite zu stellen: schon bei der Einwirkung auf Acetanilid, wobei nur eine Monojodverbindung erhalten werden konnte, kam dies zum Vorschein; besonders aber bei der Einwirkung auf salzsaure Meta- und Paranitraniline; während man durch Einwirkung

von Brom auf Metanitranilin nur Tribrommetanitranilin, auf Paranitranilin nur Dibromparanitranilin erhalten konnte, wurden durch Einwirkung von Chlorjod auf diese Verbindungen stets niedriger substituirte Produkte gewonnen; auf salzsaures Metanitranilin Spuren eines Monojod- und reichliche Mengen eines Dijodderivates; auf salzsaures Paranitranilin hauptsächlich eine Monojod- mit kleinen Mengen einer Dijodverbindung: reichliche Quantitäten letzterer liessen sich nur dann erhalten, wenn man die Base anstatt des salzsauren Salzes derselben der Einwirkung unterwarf.

Die schwachbasischen Eigenschaften des Dijodanilins und der vollständige Verlust basischen Charakters bei dem Trijodanilin deuten darauf hin, dass das zweite und das dritte Jodatom gegen die Amidogruppe die Orthostellung eingenommen haben, da unter den bekannten Dibrom- und Tribromaniline nur diejenigen eine ähnliche Abschwächung basischen Charakters zeigen, worin die Bromatome gegen die Amidogruppe in der Orthostellung stehen. Zur endgültigen Entscheidung der Ortstellung müssen indessen besondere Versuche angestellt werden.

---

25. A. Michael und A. Adair: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone.

II. Mittheilung.

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

(Eingegangen am 31. December.)

Vor Kurzem wurde[1]) mitgetheilt, dass von den zwei Naphtylphenylsulfonen, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von Benzolsulfonsäure und Naphtalin entstehen, das bei 115° schmelzende in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmte mit dem auf analoge Weise aus einem Gemenge von β-Naphtalinsulfonsäure und Benzol dargestellten Sulfon. Wir haben in der Hoffnung, dass auch andere auf verschiedene Weise dargestellte gemischte aromatische Sulfone ein ähnliches Verhältniss aufweisen werden, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Gemenge, einerseits Benzolsulfonsäure und Toluol und andererseits Paratoluolsulfonsäure und Benzol, dargestellten Sulfone eingehend untersucht.

Phenyltolylsulfon.

Zur Darstellung des Sulfons wendet man gleiche Theile Benzolsulfonsäure und Toluol an, gemengt mit etwa zweimal der theoretischen Menge Phosphorsäureanhydrid. Das Gemisch wird in zuge-

[1]) Diese Berichte X, 583. Auf Seite 583 letzte Zeile, muss es Toluol anstatt Toluolsulfonsäure heissen.

schmolzenen Röhren 7 bis 8 Stunden bei 150—170° erhitzt; höher zu erhitzen ist nicht vortheilhaft, da das stets gebildete Harz dadurch beträchtlich vermehrt wird. Zur Reinigung wird die schwarze Masse mit viel Wasser ausgekocht, wobei das überschüssige Toluol sowie kleine Mengen der unzersetzt gebliebenen Benzolsulfonsäure entfernt werden, der Rückstand 3 bis 4 Mal mit Aether extrahirt, um das Harz zu entfernen, und zuletzt aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung auf diese Weise als gelbe, glänzende, rhomboedrisch ausgebildete Tafeln, deren Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Berechnet.	Gefunden.			
C_{13}	67.24	66.99	67.12	—	—
H_{12}	5.18	5.38	5.29	—	—
S	13.79	—	—	13.80	14.32
O_2	13.79	—	—	—	—
	100.00.				

Die gelbe Farbe ist nicht wesentlich, da durch Behandlung einer Lösung der Substanz in Eisessig mit wenig Kaliumpermanganat die Krystalle beim genügenden Einengen und Erkaltenlassen nun ganz farblos erhalten werden. Aus heissem Wasser, worin das Sulfon etwas löslicher ist als die Naphtylphenylsulfone, erhält man es beim Erkalten in Gestalt feiner Prismen. Der Schmelzpunkt ist dem des Sulfobenzids sehr nahe [1]), er liegt constant aus den verschiedensten Lösungsmitteln bei 124.5°. Das Sulfon ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, heiss lösen diese Reagentien es sehr leicht auf. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln geht das Sulfon in eine Säure über, deren Beschreibung unten folgt.

Zur Darstellung eines Sulfons aus Paratoluolsulfonsäure und Benzol verfährt man in genau derselben Weise wie zur Darstellung der eben beschriebenen Verbindung.

Die Analyse des erhaltenen Körpers ergab folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.		
C_{13}	67.24	67.04	66.80	—
H_{12}	5.18	5.60	5.60	—
S	13.79	—	—	13.82
O_2	13.79	—	—	—
	100.00.			

Die Beschreibung dieses Sulfons wäre eine Wiederaufzählung von den Eigenschaften des oben beschriebenen; es stimmt in Betreff der Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt (124.5°) vollkommen mit jenem überein.

---

[1]) Es ist dies eine Erscheinung, die man besonders unter den Derivaten des Paratoluidins wiederfindet; eine nicht unbeträchtliche Anzahl dieser Verbindungen schmelzen nur um einige Grade niedriger als die entsprechenden Anilinderivate.

Die Löslichkeitsbestimmungen der beiden Verbindungen ergaben gleiche Zahlen: 100 Th. absoluten Alkohols lösen bei 20° 1.62 Th. der Sulfone.

Die Bildungsweise der aromatischen Sulfone durch Wasserentziehung aus aromatischen Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen hat zu der Bildung von Sulfonsäure mit concentrirter Schwefelsäure und aromatischen Kohlenwasserstoffen; wobei die stets überschüssige Schwefelsäure wasserentziehend einwirkt auf eine, nach den gegebenen Bedingungen begrenzten, gleichen Anzahl seiner eigenen Molecüle und Kohlenwasserstoffmolecüle; eine solche Analogie, dass man durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von Benzolsulfonsäure und Toluol die Entstehung von 3 isomerischen Verbindungen hätte erwarten können, analog wie bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol in der Hitze [1]) deren 3 entstehen. Wir haben trotz besonderer Aufmerksamkeit nur die Bildung eines einzigen Körpers beobachten können. Dieser Körper ist, wie durch seine Bildung aus Paratoluolsulfonsäure hervorgeht, eine Paraverbindung. Vielleicht war die Bildung eines einzigen Körpers eine Folge der angewandten hohen Temperatur.

Die Werthigkeit des Schwefels in den Sulfonsäuren und in den Sulfonen ist sehr häufig Gegenstand der Erörterung gewesen, da diese beiden Klassen von Verbindungen sich besonders dazu eignen, die Meinungen der Anhänger der Theorien der constanten und wechselnden Valenz zu veranschaulichen. Die verschiedenen Ansichten über die Werthigkeit des Schwefels dürften hauptsächlich dahin zurückzuführen sein, in wiefern man geneigt ist aus der Existenz der Trialkylsulfinverbindungen die Vierwerthigkeit des Schwefels als bewiesen anzunehmen. Die Constitution dieser Verbindungen sowie der Tetraalkylammoniumverbindungen hat man nun vor Kurzem auf indirecte Weise feststellen wollen, ohne dass zur Zeit eine endgültige Entscheidung herbeigeführt werden konnte; allein die schöne Untersuchung von F. Krüger [2]), wonach durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylsulfid ein Trialkylsulfinjodid entsteht, welches ohne allen Zweifel verschieden ist von dem, das durch Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylmethylsulfid entsteht, kann wohl mit Recht von den Anhängern der constanten Valenztheorie als eine Bestätigung der molecularen Auffassung der Trialkylsulfinverbindungen angesehen werden.

Anders verhält es sich bei dem von uns eingeschlagenen Wege zur Erkennung der Werthigkeit des Schwefels in den Sulfonverbindungen. Geht man von der Zweiwerthigkeit des Schwefels in den Sulfonsäuren aus, so muss nach den jetzigen Ansichten über Isomerie,

---

[1]) Beckurts, diese Berichte X, 948.
[2]) Journ. f. pr. Chem. (N. F.) XIV, 193.

das aus Benzolsulfonsäure und Toluol dargestellte Sulfon nothwendig verschieden sein von dem aus Paratoluolsulfonsäure und Benzol erhaltenen:

$$C_6H_5 \cdots S \cdots O \cdots O \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$$
$$C_6H_5 \cdots O \cdots O \cdots S \cdots C_6H_4 \cdots CH_3.$$

Nimmt man dagegen den Schwefel in den Sulfonsäuren vier- oder sechswerthig an, so kommt diesen beiden Verbindungen eine identische Constitution zu:

$$C_6H_5 \cdots \underset{O_2}{S} \cdots C_6H_4 \cdots CH_3.$$

Die bewiesene Identität hat also die Annahme der Vier- oder Sechswerthigkeit des Schwefels in den Sulfonsäuren und Sulfonen zur Folge.

Man kann allerdings noch die Möglichkeit einer molecularen Umlagerung gegen diese Schlussfolgerung einwenden, wodurch auch bei der Annahme der Zweiwerthigkeit des Schwefels die beiden Sulfone identisch werden können; allein eine solche Umlagerung erscheint bei der bekannten grossen Affinität des Sauerstoffs sowie des Schwefels zu den Phenyl- und Tolylkernen nicht gerade wahrscheinlich. Das Verhalten der Sulfone zu Natronkalk konnte vielleicht hierüber Aufschluss geben; leider sind wir verhindert gewesen, diese Versuche auszuführen.

Parasulfobenzidcarbonsäure.

Das Verhalten der aromatischen Sulfone gegen Oxydationsmittel ist wenig untersucht; wir finden nur eine Angabe von R. Otto[1]), wonach Sulfobenzid gegen ein so stark oxydirendes Agens wie Kaliumpermanganat, sich sehr stabil erwies. Es erschien nach diesem Verhalten wahrscheinlich, dass die Methylgruppen des Tolylphenylsulfons und des Sulfotoluids durch Oxydation in Carboxylgruppen sich überführen lassen würden. Wir theilen einige Versuche mit, die wir in dieser Richtung angestellt haben.

Man kann das Paraphenyltolylsulfon in Essigsäure lösen und die berechnete Menge Kaliumpermanganat, auch in Essigsäure gelöst, hinzufügen; beim Erhitzen geht die Oxydation sehr rasch vor sich. Die Ausbeute nach diesem Verfahren erwies sich indessen als sehr gering. Eine viel reichlichere Ausbeute an der Säure erhält man durch Behandlung des Sulfons mit der theoretischen Quantität Kaliumpermanganat in viel Wasser gelöst, und Kochen bis zur Entfärbung der Lösung. Die Oxydation geht wegen der geringen Löslichkeit des Sulfons in Wasser sehr langsam von statten. Man filtrirt vom abgeschiedenen Mangandioxyd und unzersetzter Substanz und säuert das

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 37.

Filtrat mit Salzsäure an, wodurch ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt wird. Es wird nur etwa die Hälfte des angewandten Sulfons oxydirt, das Gemisch von diesem mit Mangandioxyd kann man gleich mit der entsprechenden Menge Kaliumpermanganat wieder behandeln.

Die Säure wird zur Reindarstellung einige Male in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt, zuletzt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.			
C_{13}	59.54	58.88	58.87	58.64	—
H_{10}	3.83	4.28	4.19	4.23	—
S	12.21	—	—	—	12.11
O_4	24.42	—	—	—	—
	100.00.				

Wegen der ungemeinen Schwerverbrennbarkeit dieser Substanz sind die Kohlenstoffbestimmungen sämmtlich zu niedrig ausgefallen; die Schwefelbestimmung sowie die weiter unten angeführten Analysen des Silbersalzes lassen indessen keinen Zweifel über die Formel der Verbindung.

Aus Alkohol erhält man die Verbindung in Gestalt kleiner, weisser Prismen, die an den Enden dünner erscheinen als in der Mitte, häufig als rechtwinklig zu einander gruppirte Zwillinge. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, auch in heissem ist die Löslichkeit sehr gering; leichter werden sie von heissem Alkohol, Benzol und Eisessig aufgenommen, das beste Lösungsmittel ist indessen heisses Nitrobenzol. Von Alkalien werden sie in der Kälte gleich gelöst.

Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleinitrat versetzt, giebt einen weissen, flockigen Niederschlag des Bleisalzes; mit Kupfersulfat eine hellblaue Fällung des Kupfersalzes.

Das Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu dem Ammoniumsalz als einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher gegen Licht sehr empfindlich ist. In kaltem Wasser ist es unlöslich.

	Berechnet für $SO_2 < {C_6H_5 \atop C_6H_4 - COOAg}$.	Gefunden.	
Ag	29.36	29.27	29.58.

Die Parasulfobenzidcarbonsäure wurde von dem aus Benzolsulfonsäure und Toluol sowie von dem aus Toluolsulfonsäure und Benzol dargestellten Sulfon gewonnen; man erhält in beiden Fällen die gleiche Verbindung.

Sulfobenziddicarbonsäure.

Das von uns angewandte Sulfotoluid[1]) wurde durch Erhitzen eines Gemenges von Paratoluolsulfonsäure und Toluol mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Man erhält 30 bis 40 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Oxydation und Reinigung der erhaltenen Säure geschah in ganz analoger Weise wie bei der eben beschriebenen Sulfobenzidcarbonsäure; die Oxydation geht aber wegen der geringeren Löslichkeit des Sulfotoluids in heissem Wasser noch langsamer von statten; 5 Gr. des Sulfotoluids erfordern zum Ueberführen in die Säure ein mehrtägiges Erhitzen.

Die Analyse der Substanz führte zu der Formel $C_{14}H_{10}O_6S$, welche sich auflöst in

$$SO_2 \begin{cases} C_6H_4 - COOH \\ C_6H_4 - COOH. \end{cases}$$

Sie steht also in demselben Verhältniss zur Benzoesäure wie das Sulfobenzid zum Benzol.

	Berechnet.	Gefunden.
C	54.90	55.22
H	3.27	3.47

Man erhält die Sulfobenziddicarbonsäure aus Alkohol krystallisirt als kleine, weisse Prismen, die denen der Monocarbonsäure ähnlich sind. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Sie sind in Alkohol, Eisessig und Benzol unlöslich, auch in diesen heissen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit nur sehr gering; reichlicher werden sie von heissem Nitrobenzol aufgenommen. Von alkalischen Lösungen werden sie leicht gelöst, ebenso beim Erhitzen von Lösungen kohlensaurer Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure.

Eine Lösung des Ammoniumsalzes giebt, mit Bariumchlorid versetzt, einen weissen, krystallinischen Niederschlag des Bariumsalzes; mit Silbernitrat das weisse, flockige Silbersalz.

Von nascirendem Wasserstoff wird das Phenyltolylsulfon ebensowenig angegriffen als das Sulfobenzid. Auch von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor beim andauernden Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erfolgt die Reduction der beiden Sulfone so schwierig, dass wir auf die Untersuchung der geringen Mengen gebildeter Reductionsproducte verzichten müssen.

---

[1]) Das Sulfotoluid ist wohl eine Diparaverbindung, einerseits durch seine Darstellung aus Paratoluolsulfonsäure und andererseits ist es sehr wahrscheinlich, dass der Rest

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ (SO_2)' \end{cases}$$

bei der Bildung von Sulfonen gegen die Tolylgruppe sich wie der Rest

$$C_6H_5(SO_2)'$$

verhält und wir nachgewiesen haben, dass letztere die Parastellung einnimmt.

26. Kaeta Ukimori Matsmoto: Ueber Abkömmlinge der methylirten Protocatechusäuren.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli 1877 von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Tiemann [1]) über einige Derivate der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure berichtet. Ich habe auf Veranlassung des genannten Herrn das Studium der methylirten Protocatechusäuren fortgesetzt und stelle im Folgenden die Resultate zusammen, welche ich bei dieser Untersuchung erhalten habe. Um einen möglichst vollständigen Ueberblick über die Abkömmlinge der fraglichen Verbindungen geben zu können, habe ich auch die Ergebnisse, welche sich bei den Untersuchungen anderer, in gleicher Richtung arbeitender Forscher herausgestellt haben, kurz angedeutet.

Protocatechusäure

$$C_7H_6O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}H)(\overset{p}{O}H)COOH.$$

Zunächst erlaube ich mir, daran zu erinnern, dass die Protocatechusäure, welche das Ausgangsmaterial für die Synthese aller der im Nachstehenden beschriebenen Verbindungen bildet, als eine in der Para- und Metastellung hydroxylirte Benzoësäure angesprochen werden muss, da sie sowohl aus der Paroxybenzoësäure und ihren Derivaten (Sulfoparoxybenzoësäure, Jodparoxybenzoësäure, Sulfoanissäure, Bromanissäure [2]) als auch aus der Metoxybenzoësäure (Sulfometoxybenzoësäure [3]) dargestellt werden kann und da mit dieser Auffassung das Verhalten und die Eigenschaften aller bis jetzt aus der Protocatechusäure direct oder indirect erhaltenen Verbindungen, welche nachweislich von dieser Säure noch abzuleiten sind, im Einklang stehen. So zeigt z. B. der von Reimer und Tiemann [4]) aus Brenzcatechin synthetisirte Protocatechualdehyd keine der für die Abkömmlinge des Salicylaldehyds so charakteristischen Eigenschaften (Reaction mit Alkalilauge und Ammoniak), was nach den vorliegenden Beobachtungen der Fall sein würde, wenn der Protocatechualdehyd ein in der Orthostellung zur Aldehydgruppe (COH) stehendes Hydroxyl enthielte. Aus der sich so ergebenden Constitution der Protocatechusäure darf man schliessen, dass die beiden Phenolhydroxyle derselben, sowie des sich davon ableitenden Brenzcatechins zu einander in der Orthostellung stehen und dass sich zwei verschiedene monomethylirte Protocatechusäuren bilden

---

[1]) Diese Berichte IX, 937.
[2]) v. Barth, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 230.
[3]) Ibid.
[4]) Diese Berichte IX, 1269.

werden, jenachdem der Wasserstoff in dem einen oder anderen Phenolhydroxyl der Protocatechusäure durch Methyl ersetzt wird. Sowohl die beiden verschiedenen Monomethylprotocatechusäuren, Vanillinsäure und Isovanillinsäure, als auch die durch Einführung von Methyl in beide Phenolhydroxyle der Protocatechusäure entstehende Dimethylprotocatechusäure (Veratrinsäure) sind dargestellt[1]).

Veratrinsäure (Dimethylprotocatechusäure)

$$C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(\overset{m\ p}{O}CH_3)_2COOH.$$

Die Dimethylprotocatechusäure ist zuerst von Graebe und Borgmann[2]) durch Oxydation von Methyleugenol mittelst chromsauren Kaliums und Schwefelsäure dargestellt und als Dimethoxybenzoësäure beschrieben worden. Später hat Koelle[3]) dieselbe Verbindung durch Methylirung der Protocatechusäure gewonnen, jedoch ohne auf die Identität der auf verschiedenen Wegen entstandenen Säuren hinzuweisen. Dieses hat Tiemann[4]) gethan, dessen Versuche durch die gleichzeitig von Erlenmeyer und Wassermann[5]) ausgeführte Untersuchung der Oxydationsproducte des Aethyleugenols etc. bestätigt worden sind. Einige Salze der Dimethylprotocatechusäure, sowie das daraus durch Kohlensäureabspaltung entstandene, allem Anschein nach allerdings nicht absolut reine Dimethylbrenzcatechin sind von Koelle beschrieben worden. Eine Vorschrift zur Darstellung von Dimethylprotocatechusäure aus Methyleugenol[6]) durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats haben Tiemann und ich[7]) angegeben. W. Körner[8]) endlich hat die Identität der Dimethylprotocatechusäure und der aus den Samen von Veratrum sabadilla dargestellten Veratrinsäure nachgewiesen. Es ergiebt sich aus dieser Untersuchung ferner, dass die aus der Veratrinsäure durch Kohlensäureabspaltung ent-

[1]) Ich habe Hrn. Matsmoto veranlasst, in der obigen Mittheilung die Namen: Veratrinsäure, Vanillinsäure und Isovanillinsäure, statt der schwerfälligen, alle Componenten wiedergebenden rationellen Bezeichnungen, zu gebrauchen, weil nach meiner Ansicht von der unendlich grossen Anzahl der synthetisch darstellbaren Kohlenstoff-Verbindungen diejenigen das grösste Interesse beanspruchen dürfen, welche im Zusammenhange mit in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen stehen, und es demnach angezeigt erscheint, derartige Substanzen durch besondere, die soeben erwähnten Beziehungen soweit als möglich andeutende Namen auszuzeichnen.

Ferd. Tiemann.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 282.

[3]) Ibid. CLIX, 240.

[4]) Diese Berichte VIII, 514.

[5]) Berichte d. Bayr. Akademie 1875, 114. Ann. Chem. Pharm. CLXXIX.

[6]) Bei dieser Gelegenheit bemerke ich, dass Methyleugenol, welches durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge von anhaftendem Eugenol vollständig befreit ist, bei 244—245° und nicht bei 237—239° siedet, wie vielfach angegeben wird.

[7]) Diese Berichte IX, 937.

[8]) Ibid. IX, 582.

stehende, bisher Veratrol genannte Verbindung Dimethylbrenzcatechin ist. Die Dimethylprotocatechusäure ist aus dem soeben angeführten Grunde im Folgenden als Veratrinsäure bezeichnet worden. Der Schmelzpunkt der vollständig reinen Veratrinsäure liegt etwas abweichend von früheren Angaben (Graebe und Borgmann 179—180°, Koelle 170—171°) bei 174—175°. Koelle, wie auch Graebe und Borgmann haben die Veratrinsäure krystallwasserfrei erhalten; nach Beckett und Alder Wright[1]) soll die durch Methyliren der Isovanillinsäure dargestellte Dimethylprotocatechusäure 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Diese Widersprüche klären sich dadurch auf, dass die Veratrinsäure sich je nach den während der Krystallisation obwaltenden Bedingungen bald krystallwasserhaltig, bald krystallwasserfrei abscheidet. Das letztere ist der Fall, wenn sie aus concentrirten, wässerigen Lösungen krystallisirt, deren Temperatur mehr als 50° beträgt. Diejenigen Krystalle aber, welche aus einer stark verdünnten Lösung anschiessen, nachdem die Temperatur derselben unter 50° gesunken ist, enthalten 1 Mol. Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung in einem so dargestellten Präparat zeigt:

Berechnet für $C_9H_{10}O_4 + 1aq.$	Gefunden.
8.47 pCt.	9.50 pCt.

Das Krystallwasser ist durch Trocknen bei 100° leicht auszutreiben.

1 Theil Dimethylprotocatechusäure löst sich in 160—165 Theilen Wasser von 100° und 2100—2150 Theilen Wasser von 14°.

Vanillinsäure

$$C_8H_8O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}CH_3)\overset{p}{O}H.COOH.$$

Die Vanillinsäure, eine der beiden durch die Theorie angezeigten Monomethylprotocatechusäuren, ist zuerst von Tiemann[2]) unter den Oxydationsproducten des Coniferins aufgefunden und von Tiemann und Reimer[3]) durch Zuckerabspaltung aus der Zuckervanillinsäure dargestellt worden. Sie entsteht ferner durch langsame Oxydation ihres Aldehyds, des Vanillins[4]) und ist von Tiemann und Nagai auch durch Oxydation von Aceteugenol[5]), Acetferulasäure[6]) und von Acethomovanillinsäure[7]) erhalten worden. Die Vanillinsäure

1) Chem. Soc. J. 1876. 1, 164.
2) Diese Berichte VIII, 509.
3) Ibid. VIII, 515.
4) Ibid. 1123.
5) Ibid. IX, 52, 419.
6) Ibid. IX, 420.
7) Ibid. X, 203.

wird durch mehrstündiges Digeriren mit Salzsäure[1]) bei 150—160° in Chlormethyl und Protocatechusäure zerlegt und ist durch Methylirung leicht in Dimethylprotocatechusäure (Veratrinsäure) überzuführen. Tiemann und Reimer[2]) haben dieselbe endlich aus der Veratrinsäure durch partielle Entmethylirung wieder dargestellt.

Die Salze der Vanillinsäure sind von Tiemann in der zuletzt citirten Abhandlung kurz beschrieben worden.

Die reine Vanillinsäure schmilzt bei 207° und löst sich nach Versuchen, welche Tiemann und Nagai[3]) angestellt haben, in 39—40 Theilen Wasser von 100° und 850—860 Theilen Wasser von 14°.

Die Vanillinsäure muss, wie Tiemann und Mendelsohn[4]) gezeigt haben, als metamethoxylirte Paroxybenzoësäure angesprochen werden, da sie sich von der meta- und parahydroxylirten Benzoësäure (Protocatechusäure) ableitet und sich bei der Chloroformreaction genau wie Paroxybenzoësäure verhält. Mit dieser Auffassung steht eine noch nicht veröffentlichte Beobachtung von Tiemann und Nagai im Einklang, dass nämlich der Aldehyd der Vanillinsäure bei der Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Reaction in Acetoferulasäure übergeht, ohne dass gleichzeitig eine cumarinartige Verbindung entsteht. Dem genau analog verhält sich der Paroxybenzaldehyd, welcher unter gleichen Bedingungen ausschliesslich in Acetoparacumarsäure umgewandelt wird.

Isovanillinsäure

$$C_8H_8O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}H)(\overset{p}{O}CH_3)COOH.$$

Nach der soeben erläuterten Constitution der Vanillinsäure ist die damit isomere Monomethylprotocatechusäure, für welche ich den Namen Isovallinsäure vorschlage, als paramethoxylirte Metoxybenzoësäure anzusprechen. Diese Verbindung ist zuerst von Matthiessen und Forster[5]) aus Hemipinsäure dargestellt und *in dubio* als Methylhypogallussäure bezeichnet worden. Später haben Reimer und Tiemann[6]) die Isovanillinsäure durch partielle Methylirung der Protocatechusäure, sowie neben Vanillinsäure durch partielle Entmethylirung der Veratrinsäure erhalten. Beckett und Alder Wright[7]) endlich haben nachgewiesen, dass die bei höherer Temperatur unter dem Einflusse von Salzsäure aus Hemipinsäure ent-

[1]) Diese Berichte VIII, 512.
[2]) Ibid. VIII, 514.
[3]) Ibid. X, 211.
[4]) Ibid. IX, 1278.
[5]) Journ. Chem. Soc. (II) I, 342; Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 337.
[6]) Diese Berichte VIII, 514.
[7]) Journ. Chem. Soc. 1876, 164.

stehende Verbindung mit der aus Methylnorhemipinsäure durch Kohlensäureabspaltung sich bildenden Säure und der Methylhypogallusäure von Matthiessen und Forster identisch ist und als Monomethylprotocatechusäure angesprochen werden muss. Die von Beckett und Alder Wright beschriebene Substanz ist ihren Eigenschaften nach identich mit der aus Protocatechusäure synthetisch dargestellten Isovanillinsäure.

Ich habe mich bemüht, günstige Bedingungen für die Bereitung dieser Verbindung aufzufinden.

Wenn man 1 Mol. Protocatechusäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre bei 150—170° digerirt, resultirt ein Gemisch von protocatechusaurem, veratrinsaurem und isovanillinsaurem Methyläther; dagegen wird der Methyläther der Vanillinsäure, wie schon Tiemann und Reimer gefunden haben, unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Man verdampft den Methylalkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser und schüttelt ihn in ätherischer Lösung zur Trennung der entstandenen, verschiedenen Verbindungen von einander mit kalter, verdünnter Kalilauge. Diese nimmt die Methyläther der Protocatechusäure und Isovanillinsäure, welche noch saure Eigenschaften besitzen, auf und lässt den veratrinsauren Methyläther im Aether zurück. Die alkalische Lösung wird zur Verseifung der darin vorhandenen zusammengesetzten Aether erhitzt und nach dem Erkalten angesäuert, wodurch Isovanillinsäure ausfällt, während die löslichere Protocatechusäure in der Mutterlauge zurückbleibt. Die auf dem angegebenen Wege erhaltenen Ausbeuten waren jedoch meist nur geringe.

Besser ist mir die partielle Entmethylirung der Veratrinsäure gelungen. Zu dem Ende wurden je 2 Gramm Veratrinsäure mit 75 Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure (1 Theil Salzsäure von 1.20 Vol. Gew. auf 2 Theile Wasser) 4—5 Stunden bei 160—170° in einer zugeschmolzenen Röhre digerirt. Die Zersetzung ist beendigt, wenn die sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten ausscheidenden Krystalle durchsichtig erscheinen; solange sie ein mattweisses Aussehen haben, sind noch grössere Mengen unzersetzter Veratrinsäure vorhanden. Die nach Verjagung des grössten Theiles der Salzsäure zurückbleibende Krystallmasse wird zur Abtrennung von gleichzeitig entstandener Vanillinsäure und Protocatechusäure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Die so dargestellte Isovanillinsäure ist noch mit kleinen Mengen unzersetzter Veratrinsäure gemischt. Zur Entfernung der letzteren wird sie durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Acetylderivat übergeführt. Giesst man das bei diesem Processe erhaltene Reactionsproduct in Wasser und kocht, bis Alles in Lösung gegangen ist, so scheidet sich die weiter unten beschriebene Acetoisovanillinsäure im reinen Zustande ab, während etwa vorhandene un-

zersetzte Veratrinsäure in dem essigsäurehaltigen Wasser gelöst bleibt. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge lässt sich aus der Aceto-isovanillinsäure leicht reine Isovanillinsäure gewinnen.

Dieselbe krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen, bei 250° schmelzenden Prismen, welche von den Vanillinsäurekrystallen kaum zu unterscheiden sind. Die Isovanillinsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, löst sich in 155—160 Theilen Wasser von 100° und in 1650—1700 Theilen Wasser von 14°. Wässerige Lösungen derselben geben mit Eisenchlorid keine Reaction.

Die neutralen Alkalisalze der Isovanillinsäure sind in Wasser leicht löslich, das neutrale Barium-, Calcium- und Magnesiumsalz krystallisiren in weissen, in Wasser unschwer löslichen Nadeln. Aus einer Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt Bleiacetat einen selbst in siedendem Wasser nahezu unlöslichen, krystallinischen, weissen Niederschlag; Silbernitrat scheidet aus derselben Lösung ein weisses Silbersalz ab, welches sich beim Erhitzen und längeren Liegen am Licht allmählich, obschon etwas langsamer als vanillinsaures Silber, schwärzt.

Im Folgenden stelle ich die Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse der drei methylirten Protocatechusäuren zusammen:

	Schmelzpunkt.	Löslichkeit in Theilen Wasser bei 14°.	bei 100°.
1 Th. Veratrinsäure	174—175°	2100—2150	160—165
1 - Vanillinsäure	207°	850—860	39—40
1 - Isovanillinsäure	250°	1650—1700	155—160

Die Reinheit der zu den beschriebenen Versuchen benutzten Isovanillinsäure ist zum Ueberfluss durch eine Elementaranalyse controlirt worden.

Aether der methylirten Protocatechusäuren.

Die Methyl- und Aethyläther der obigen Säuren entstehen leicht, wenn Lösungen derselben in absolutem Methylalkohol, resp. Aethylalkohol mit trocknem Salzsäuregas gesättigt werden. Nach beendigter Reaction destillirt man den grössten Theil des überschüssigen Alkohols ab und fällt die gebildeten Aether aus dem Rückstande durch Zusatz von Wasser.

Veratrinsaurer Methyläther

$$C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}C\overset{p}{H}_3)_2COOCH_3.$$

Die Verbindung wird aus der methylalkoholischen Lösung zunächst als ein Oel gefällt, welches beim Umrühren rasch erstarrt. Die gepulverte Masse wird mit verdünntem Ammoniak, später mit Wasser, gewaschen und danach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält den veratrinsauren Methyläther so in weissen, in Alkohol und

Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. Die reine Verbindung schmilzt bei 59—60°, siedet um 300°, ist geruchlos und wird bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnten Alkalien und Ammoniak nicht angegriffen.

Der veratrinsaure Methyläther ist leicht auch durch Erhitzen von 1 Mol. Vanillinsäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl zu erhalten. In diesem Falle hat man zur Abtrennung der unzersetzten Vanillinsäure und des gleichzeitig gebildeten Vanillinsäureäthers das Reactionsproduct in Aether zu lösen und diese Lösung mit verdünnter Alkalilösung zu schütteln.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	61.22 pCt.	61.11 pCt.
H_{12}	12	6.12 -	6.33 -
O_4	64	32.66 -	—
	196	100.00 pCt.	

Veratrinsaurer Aethyläther

$$C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}CH_3)_2\overset{p}{}COOC_2H_5.$$

Diese Verbindung ist schon früher von Tiemann und mir[1]) beschrieben worden. Dieselbe krystallisirt in Nadeln, welche bei 43—44° schmelzen, und siedet bei 295—296°.

Vanillinsaurer Methyläther

$$C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}H)COOCH_3.$$

Der obige Aether wird zunächst als ein Oel erhalten, welches man nach dem Abtrennen des Wassers am besten durch Destillation reinigt. Die reine Verbindung siedet bei 285—287°; das Destillat erstarrt beim Erkalten langsam zu einer weissen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen, bei 62—63° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Substanz ist geruchlos, in kalter verdünnter Kalilauge unverändert löslich und wird von heisser Kalilauge leicht verseift.

Bei einer Verbrennung habe ich die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie.	Versuch.
C_9	108	59.34 pCt.	59.31 pCt.
H_{10}	10	5.49 -	5.74 -
O_4	64	35.17 -	—
	182	100.00 pCt.	

[1]) Diese Berichte IX, 942.

Vanillinsaurer Aethyläther

$$C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}H)COOC_2H_5.$$

Derselbe ist von Tiemann und Mendelsohn[1]) bereits beschrieben worden. Seine Eigenschaften sind denen des vanillinsauren Methyläthers sehr ähnlich; er krystallisirt in feinen, bei 44° schmelzenden Nadeln und siedet bei 291—293°.

Den Methyläther der Isovanillinsäure habe ich bis jetzt nur bei der Darstellung dieser Säure aus Protocatechusäure als Oel in noch nicht völlig reinem Zustande erhalten.

Mit den beschriebenen Aethern der methylirten Protocatechusäuren stelle ich im Folgenden die Aether der Protocatechusäure selbst zusammen.

Der protocatechusaure Methyläther

$$C_8H_8O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}H)(\overset{p}{O}H)COOCH_3$$

ist bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung von Hrn. P. J. Meyer dargestellt worden; derselbe hat mir seine Resultate, welche bis jetzt nicht veröffentlicht sind, gütigst zur Verfügung gestellt. Hr. P. J. Meyer hat die fragliche Verbindung durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung der betreffenden Säure erhalten. Man dampft in diesem Falle, um den gebildeten Aether zu isoliren, die Lösung nahezu zur Trockne ein, versetzt den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur, um unveränderte Protocatechusäure zu entfernen, mit Natriumcarbonatlösung in gelindem Ueberschuss und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt die Verbindung beim Verdunsten als krystallinische Masse, welche sich leicht auch in Alkohol, schwer in Wasser löst. Man gewinnt den protocatechusauren Methyläther durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter welchem er schmilzt, ehe er sich löst, in zarten, weissen Nadeln, welche bei 134.5° schmelzen.

Bei der Elementaranalyse desselben sind die folgenden Resultate erhalten worden.

		Theorie.	Versuch.
C_8	96	57.14 pCt.	56.91 pCt.
H_8	8	4.77 -	5.04 -
O_4	64	38.09 -	—
	168	100.00 pCt.	

Der protocatechusaure Methyläther giebt mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung noch die für Protocatechusäure charakteristische grüne Reaction, eine Eigenschaft, welche die methylirten Protocatechusäuren und ihre Aether nicht mehr besitzen.

---

[1]) Diese Berichte X, 60.

Der dem vorstehenden Methyläther sehr ähnliche protocatechusaure Aethyläther $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(\overset{m}{O}H)(\overset{p}{O}H)COOC_2H_5$ ist von Fittig und Macalpine[1]) auf analogem Wege dargestellt worden. Derselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in glänzenden, bei 133—134° schmelzenden Prismen erhalten.

Man hat danach:

	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
Methyläther der Protocatechusäure	134.5°	—
- - Vanillinsäure	62—63°	285—287°
- - Veratrinsäure	59—60°	um 290°
Aethyläther der Protocatechusäure	133—134°	—
- - Vanillinsäure	44°	291—293°
- - Veratrinsäure	43—44°	295—296°

Acetylderivate der Vanillinsäure und Isovanillinsäure.

Acetovanillinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_3(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}C_2H_3O)COOH$.

Die Acetovanillinsäure ist zuerst von Tiemann und Nagai[2]) durch Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und später von denselben als Zwischenproduct bei der Bereitung von Vanillinsäure aus Acetoeugenol, Acetobromovanillinsäure und Acetoferulasäure erhalten worden. Die Acetovanillinsäure ist eine in Wasser noch weniger als Vanillinsäure lösliche Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 142° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Acetisovanillinsäure

$$C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_3[O(\overset{m}{C_2}H_3O)]\overset{p}{O}CH_3COOH.$$

Die Acetisovanillinsäure habe ich, wie bereits Seite 126 angegeben wurde, auf analoge Weise aus Isovanillinsäure dargestellt. Die reine Acetisovanillinsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 206—207° schmelzenden Schuppen, ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Eine Elementaranalyse derselben lieferte das folgende Ergebniss:

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	57.14 pCt.	57.11 pCt.
H_{10}	10	4.76 -	4.76 -
O_5	80	38.10 -	—
	210	100.00 pCt.	

Man hat demnach:

	Schmelzpunkt.
Acetovanillinsäure	147°
Acetisovanillinsäure	206—207°

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 118.
[2]) Diese Berichte VIII, 1142.

Nitrosubstitutionsprodukte der methylirten Protocatechusäuren und ihrer Derivate.

Wenn man Veratrinsäure mit Salpetersäure von 1.25 Vol.-Gew. behandelt, so wird sie in Nitroveratrinsäure umgewandelt und als Nebenproduct entsteht unter Kohlensäureabspaltung Mononitrodimethylbrenzcatechin (Nitroveratrol). Lässt man dagegen rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Veratrinsäure einwirken, so ist die Kohlensäureabspaltung eine vollständige und als einziges Product wird Trinitrodimethylbrenzcatechin (Trinitroveratrol) erhalten. Diese Verbindungen sind von Tiemann und mir[1]) bereits früher beschrieben worden.

Nitroveratrinsäure

$$C_9H_9NO_6 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOH.$$

Dieselbe krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ aq. in gelben, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslichen Nadeln, welche sich bei höherer Temperatur zersetzen, ohne einen charakteristischen Schmelzpunkt zu zeigen.

Mononitrodimethylbrenzcatechin (Nitroveratrol)

$$C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2.$$

Es ist das eine sich vollständig indifferent verhaltende, also in alkalischen und ammoniakalischen Flüssigkeiten unlösliche Verbindung, welche sich sehr schwer in heissem Wasser löst und aus verdünntem Alkohol in bei 95—96° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Trinitrodimethylbrenzcatechin (Trinitroveratrol)

$$C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2.$$

Die Verbindung verhält sich ebenfalls gegen alkalische Flüssigkeiten indifferent, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Prismen, welche bei 144—145° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird die Substanz in rothe, in allen bekannten Lösungsmitteln unlösliche Krystalle verwandelt; ich hatte geglaubt, dass die neue Verbindung, analog der Bildung der Chrysanissäure aus Dinitroanissäure durch Austausch der beiden Methoxyle des Trinitrodimethylbrenzcatechins gegen zwei Amidgruppen entstanden, also als Trinitrophenylendiamin anzusprechen sei. Die erhaltenen analytischen Resultate widersprechen jedoch dieser Anschauung; bis jetzt ist es mir nicht gelungen, für dieselben einen rationellen Ausdruck zu finden.

Das Dinitrodimethylbrenzcatechin habe ich nicht im reinen Zustande erhalten.

---

[1]) Diese Berichte IX, 937.

Nitroveratrinsaurer Methyläther

$C_{10}H_{11}NO_6 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOCH_3$.

Die Substanz ist auf demselben Wege wie die bereits beschriebenen zusammengesetzten Aether der methylirten Protocatechusäuren erhalten worden. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol, sowie Aether und krystallisirt in kleinen, bei 143—144° schmelzenden Nadeln.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.	
C_{10}	120	49.79 pCt.	49.78 pCt.	— pCt.
H_{11}	11	4.56 -	4.88 -	— -
N	14	5.80 -	— -	6.06 -
O_6	96	39.85 -	— -	— -
	241	100.00 pCt.		

Nitroveratrinsaurer Aethyläther

$C_{11}H_{13}NO_6 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOC_2H_5$.

Diese Verbindung ist bereits früher (die zuletzt citirte Abhandlung) beschrieben worden. Sie ist sowohl durch Aetherificiren der Nitroveratrinsäure, als auch durch Nitriren des veratrinsauren Aethyläthers zu erhalten. Die Nitrogruppe tritt demnach bei dem Nitriren der freien Säure und des Säureäthers in dieselbe relative Stellung zur Kohlenstoffseitenkette. Bei der zuletzt angegebenen Darstellungsweise des obigen Aethers wurde die Bildung nitrirter Dimethylbrenzcatechine nahezu vollständig vermieden. Der nitroveratrinsaure Aethyläther krystallisirt aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, platten Prismen, welche bei 99—100° schmelzen.

Nitroacetvanillinsäure

$C_{10}H_9NO_7 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)(OC_2H_3O)COOH$.

Weder die Vanillinsäure noch die Isovanillinsäure lassen sich direct nitriren, sondern werden bei Einwirkung rauchender Salpetersäure alsbald bis zu Oxalsäure oxydirt. Will man eine Nitrogruppe in diese Verbindungen einschieben, so muss man von den Acetylderivaten derselben ausgehen. Ein geeignetes Verfahren zur Darstellung der Nitroacetsäuren ist von Tiemann und mir [1]) früher beschrieben worden [2]). Die Nitroacetvanillinsäure krystallisirt in farblosen bei

[1]) Diese Berichte IX, 948.

[2]) Bei der Nitrirung der Acetvanillinsäure wie der Acetisovanillinsäure wird ein Theil dieser Säuren ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung zersetzt und in nitrirte Acetguajacole umgewandelt, welche in kaltem, verdünntem Ammoniak unlöslich und dadurch leicht von der entstandenen Nitrosäure zu trennen sind. Ich habe durch die Analyse nachgewiesen, dass ein Gemisch verschieden hoch nitrirter Acetguajacole entsteht; es ist mir jedoch nicht gelungen, daraus eine einheitliche Verbindung abzuscheiden.

181—182° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether sind.

Nitrovanillinsäure

$$C_8 H_7 NO_6 = C_6 H_2 (NO_2) (OCH_3) (OH) COOH,$$

Durch Kochen mit verdünnter Alkalilauge geht die Nitroacetvanillinsäure in Nitrovanillinsäure über. Dieselbe krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 210° anfangen sich zu zersetzen, ohne jedoch bei dieser Temperatur schon zu schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in Wasser, in letzterem einmal gelöst, scheidet sie sich erst nach längerer Zeit und zunächst als Oel aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt.

Nitroacetisovanillinsäure

$$C_{10} H_9 NO_7 = C_6 H_2 (NO_2) (OC_2 H_3 O) (OCH_3) COOH.$$

Die aus Acetisovanillinsäure nach demselben Verfahren wie die Nitroacetvanillinsäure aus Acetvanillinsäure dargestellte Nitroacetisovanillinsäure krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Nadeln, welche bei 168—169° schmelzen, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Die damit angestellte Elementaranalyse lieferte das folgende Ergebniss:

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	47.06 pCt.	47.04 pCt.
H_9	9	3.53 -	3.73 -
N	14	5.49 -	— -
O_7	112	43.92 -	— -
	255	100.00 pCt.	

Nitroisovanillinsäure

$$C_8 H_7 NO_6 = C_6 H_2 (NO_2) (OH) (OCH_3) COOH.$$

Die aus der Nitroacetisovanillinsäure beim Kochen mit verdünnter Alkalilauge entstehende Nitroisovanillinsäure wird selbst aus der eingedampften Lösung durch Salzsäure nur unvollständig gefällt. Es ist daher nothwendig, die Säure der sauren Lösung durch Schütteln mit Aether zu entziehen. Der Aether nimmt dabei auch etwas Essigsäure auf. Da diese die Krystallisation der Nitroisovanillinsäure stört, empfiehlt es sich, den Rückstand vom Aetherauszuge auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Wasser bis zur Verjagung der Essigsäure zu erhitzen, bevor man zum Umkrystallisiren schreitet. Die Nitroisovanillinsäure ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, und scheidet sich beim Erkalten des zuerst genannten Lösungsmittels in glänzenden, kugelförmig gruppirten Nadeln aus, welche bei 172—173° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung in der reinen Verbindung lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet.	Gefunden.
N	6.57 pCt.	6.60 pCt.

Isonitrodimethylprotocatechusaurer Methyläther
$C_{10}H_{11}NO_6 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOCH_3$.

Um zu entscheiden, ob bei der Nitrirung der Veratrinsäure und Acetvanillinsäure die Nitrogruppe in dieselbe relative Stellung zur Carboxylgruppe tritt, habe ich aus der Nitrovanillinsäure durch mehrstündiges Digeriren von 1 Mol. dieser Säure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre bei 110—120° einen nitrodimethylprotocatechusauren Methyläther dargestellt. Man setzt dem obigen Gemisch auch in diesem Falle etwas Methylalkohol hinzu, dampft denselben, nachdem die Reaction beendigt ist, auf dem Wasserbade ab, nimmt den Rückstand in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung von unveränderter Nitrovanillinsäure und von gleichzeitig gebildetem, nitrovanillinsaurem Methyläther mit verdünnter Kalilauge. Die so gereinigte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers einen nitrodimethylprotocatechusauren Methyläther, welcher durchaus verschieden von der gleich zusammengesetzten, aus Veratrinsäure dargestellten Verbindung ist, und daher den Namen „Isonitrodimethylprotocatechusaurer Methyläther" erhalten hat. Der Isoäther ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in harten, glänzenden Nadeln, welche bei 127—128° schmelzen, während der aus Veratrinsäure erhaltene nitroveratrinsaure Methyläther zarte, erst bei 143—144° schmelzende Nadeln bildet.

Die Reinheit der Substanz wurde durch eine Verbrennung controlirt, welche zu folgenden Zahlen führte:

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	49.79 pCt.	49.80 pCt.
H_{11}	11	4.56 -	5.11 -
N	14	5.80 -	—
O_6	96	39.85 -	—
	241	100.00 pCt.	

Die durch Verseifung aus dem zuletzt beschriebenen Methyläther entstehende **Isonitrodimethylprotocatechusäure**

$$C_9H_9NO_6 = C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOH$$

krystallisirt in weissen, krystallwasserfreien Nadeln, welche bei 200—202° glatt schmelzen und unterscheidet sich dadurch von der Nitroveratrinsäure, deren Krystalle einen bestimmten Schmelzpunkt nicht zeigen und ½ aq. enthalten,

Die in der Acetvanillinsäure befindliche Acetoxylgruppe übt daher auf den Platz, an welchen die Nitrogruppe im Molecule tritt, einen bestimmenden Einfluss aus. Derselbe ist jedenfalls verschieden von dem, welchen eventuell auch die in der Veratrinsäure an Stelle des Acetoxyls der Acetvanillinsäure vorhandene Methoxylgruppe ausübt.

Im Folgenden stelle ich die von mir dargestellten Nitrosubstitutionsproducte der methylirten Protocatechusäuren und ihrer Abkömmlinge zusammen:

	Schmelzpunkt.
Nitroveratrinsäure (aus Veratrinsäure)	zersetzt sich bei höherer Temperatur
Methyläther der vorstehenden Säure	143—144°
Aethyläther der vorstehenden Säure	99—100°
Isonitrodimethylprotocatechusäure (aus Nitrovanillinsäure	200—202°
Methyläther der vorstehenden Säure	127—128°
Nitroacetvanillinsäure	181—182°
Nitrovanillinsäure	zersetzt sich bei 210°
Nitroacetisovanillinsäure	168—169°
Nitroisovanillinsäure	172—173°

Amidosubstitutionsproducte der methylirten Protocatechusäuren.

In einer früheren Mittheilung ist bereits von Hrn. Tiemann und mir[1]) angegeben worden, dass die Nitroveratrinsäure sich durch Zinn und Salzsäure wohl in eine Zinnchlorürdoppelverbindung der salzsauren Amidoveratrinsäure umwandeln lässt, dass aber aus diesem Doppelsalz weder die chlorwasserstoffsaure Amidosäure noch diese selbst ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen im reinen Zustande hat dargestellt werden können.

Noch unbeständiger sind die Producte, welche durch Reduction der Nitrovanillinsäure, der Nitroisovanillinsäure und ihrer Acetylderivate entstehen; in allen diesen Fällen ist mir die Isolirung der diesen Nitrosäuren entsprechenden Amidosäuren nicht gelungen.

Ein Amidoderivat der Veratrinsäure lässt sich jedoch erhalten, wenn man an Stelle der Nitroveratrinsäure den beständigeren Aethyläther derselben reducirt.

Amidoveratrinsaurer Aethyläther

$$C_{11}H_{15}NO_4 = C_6H_2(NH_2)(OCH_3)_2COOC_2H_5$$

Reiner bei 99—100° schmelzender nitroveratrinsaurer Aethyläther wurde in schwach alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure digerirt, bis die anfangs gelb, später braungelb gewordene Flüssigkeit

[1]) Diese Berichte IX, 942.

sich wieder entfärbte. Man giesst vom Zinn ab und fällt das gelöste Zinn nach genügender Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff. Aus dem durch Abdampfen concentrirten Filtrat vom Schwefelzinnniederschlage wird durch verdünnte Natronlauge oder verdünntes Ammoniak das Reductionsproduct als weisser, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Man reinigt dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und gewinnt so den amidoveratrinsauren Aethyläther in farblosen, kleinen Nadeln, welche bei 88—89° schmelzen, in Wasser schwer, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Substanz löst sich leicht auch in Salzsäure, durch vorsichtiges Abdampfen dieser Lösung lässt sich das chlorwasserstoffsaure Salz des amidoveratrinsauren Aethyläthers in farblosen Krystallen gewinnen. Dieselben färben sich, für sich oder in Lösung auf 100° erhitzt, violett und zersetzen sich danach vollständig.

Bei der Elementaranalyse des amidoveratrinsauren Aethyläthers sind die folgenden Zahlen erhalten worden.

		Theorie.	Versuch.	
C_{11}	132	58.66 pCt.	58.57 pCt.	— pCt.
H_{15}	15	6.67 -	6.78 -	— -
N	14	6.23 -	— -	6.41 -
O_4	64	28.44 -	— -	— -
	225	100.00 pCt.		

Versuche, die Amidoveratrinsäure durch Verseifen des obigen Aethers darzustellen, haben ebenfalls zu keinem Resultat geführt.

Bromsubstitutionsproducte aus methylirten Protocatechusäuren.

Bromveratrinsäure $C_9H_9BrO_4 = C_6H_2Br(OCH_3)_2COOH$.

Eine Bromdimethylprotocatechusäure ist schon von Kölle [1]) durch Erhitzen von Brom mit gepulverter Veratrinsäure dargestellt, von demselben jedoch nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden. Ich habe eine Monobromveratrinsäure durch Hinzufügen von Brom zu einer heissen, wässrigen Lösung von Veratrinsäure gewonnen. Man wendet auf 1 Mol. der Säure etwas mehr als 2 Atome Brom an, lässt dasselbe unter fortwährendem Schütteln eintropfen und fügt davon hinzu, bis die von unverändert gelöstem Brom roth gefärbte Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbt und anfängt, eine zähe, rothe Masse auszuscheiden. Aus der von dem Harz abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Bromveratrinsäure aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unschwer von Spuren anhaftender, unveränderter Veratrinsäure getrennt werden kann.

Die bromirte Säure krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 183—184° liegt. Sie ist in kaltem Wasser

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLIX, 241.

nahezu unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.	
C_9	108	41.37 pCt.	41.21 pCt.	— pCt.
H_9	9	3.44 -	3.63 -	— -
Br	80	30.65 -	— -	30.62 -
O_4	64	24.54 -	— -	— -
	261	100.00 pCt.		

Dibromdimethylbrenzcatechin (Dibromveratrol)

$$C_8 H_8 Br_2 O_2 = C_6 H_2 Br_2 (OCH_3)_2.$$

Das rothe Harz, welches sich ausscheidet, wenn man auf Veratrinsäure einen gelinden Ueberschuss von Brom einwirken lässt, und welches auch Kölle schon als Rückstand beim Auskochen seines Reactionsproductes mit Wasser erhalten, aber nicht untersucht hat, ist eine indifferente, in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Substanz. Durch eine geeignete Behandlung lässt sich daraus leicht Dibromdimethylbrenzcatechin gewinnen. Man löst zu dem Ende das rothe Harz in Alkohol und fügt Wasser hinzu, wodurch die Flüssigkeit emulsionsartig getrübt wird. Nach einigen Tagen setzt sich daraus ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher mit verdünntem Alkohol gewaschen und wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt wird. Zunächst scheidet sich die Substanz stets in kleinen, unendlich fein vertheilten Oeltröpfchen ab, welche um so rascher zu deutlichen Krystallen erstarren, je reiner sie sind. Das vollständig reine Dibromdimethylbrenzcatechin krystallisirt in glänzenden, harten Prismen, welche bei 83—84° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie.	Versuch.	
C_8	96	32.43 pCt.	32.59 pCt.	— pCt.
H_8	8	2.70 -	2.74 -	— -
Br_2	160	54.05 -	— -	54.22 -
O_2	32	10.82 -	— -	— -
	296	100.00 pCt.		

Stenhouse[1]) hat durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Bromwasser in zugeschmolzenen Röhren bei 100° Tetrabrombrenzcatechin erhalten; ich habe höher bromirte Dimethylbrenzcatechine in dem beschriebenen Nebenproduct bis jetzt nicht aufgefunden. Man ersieht jedoch aus den angeführten Versuchen, dass Brom schon bei

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXVII, 186.

verhältnissmässig niedriger Temperatur in analoger Weise wie Salpetersäure auf die sonst sehr stabile Veratrinsäure einwirkt, indem es dieselbe unter Kohlensäureabspaltung in substituirte Dimethylbrenzcatechine umwandelt.

Bromacetvanillinsäure

$$C_{10}H_9BrO_5 = C_6H_2Br(OCH_3)OC_2H_3OCOOH.$$

Ebenso wie Bromveratrinsäure aus Veratrin habe ich Bromacetvanillinsäure aus Acetvanillinsäure dargestellt. Ich bin von der acetylirten Säure ausgegangen, weil dieselbe bei der Bromirung eine geringere Menge secundärer Zersetzungsproducte als die Vanillinsäure liefert. Ein kleiner Theil der Acetvanillinsäure wird allerdings während der Bromirung ebenfalls zersetzt und in Bromvanillinsäure umgewandelt, welche letztere unter Kohlensäureabspaltung und Eintritt neuer Mengen von Brom theilweise in gebromte Guajacole übergeht. Die gebildete Bromacetvanillinsäure scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten nahezu vollständig aus, während Bromvanillinsäure und gebromte Guajacole in der Mutterlauge zurückbleiben und durch weiteres Eindampfen gewonnen werden können. Da die Bromacetvanillinsäure sich viel leichter als die Bromvanillinsäure reinigen lässt, vereinigt man die verschiedenen Krystallisationen, trocknet sie bei 100° und erhitzt dieselben mit Essigsäureanhydrid. Etwa vorhandene Bromvanillinsäure wird dadurch in Bromacetvanillinsäure zurückverwandelt. Man kocht das Reactionsproduct mit Wasser aus und filtrirt heiss von ölig ausgeschiedenen Acetguojacolen ab. Aus dem Filtrat setzen sich beim Erkalten Krystalle von Bromacetvanillinsäure ab, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol leicht völlig zu reinigen sind.

Man erhält die Bromacetvanillinsäure so in wasserfreien, glänzenden Prismen, welche bei 165—167° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber schwierig löslich sind.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.	
C_{10}	120	41.52 pCt.	41.54 pCt.	— pCt.
H_9	9	3.12 -	3.21 -	— -
Br	80	27.68 -	— -	27.85 -
O_5	80	27.68 -	— -	— -
	289	100.00 pCt.		

Bromvanillinsäure.

$$C_8H_7BrO_4 = C_6H_2Br(OCH_3)(OH)COOH.$$

Die Bromacetvanillinsäure wird durch Kochen mit Kalilauge leicht in bromvanillinsaures Natrium und essigsaures Natrium zerlegt. Die Bromvanillinsäure wird aus der durch Eindampfen concentrirten alka-

lischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Sie ist in Wasser leichter löslich als ihr Acetylderivat, sehr leicht löslich auch in Alkohol und Aether. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in krystallwasserhaltigen glänzenden Nadeln erhalten. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab:

	Berechnet für $C_8H_7BrO_4 + aq$.	Gefunden.
H_2O	6.79 pCt.	6.94 pCt.

Das Krystallwasser wird durch Erhitzen der Substanz auf 100° bis 110° vollständig ausgetrieben; die getrocknete Verbindung schmilzt bei 192—193°.

Bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie.	Versuch.	
C_8	96	38.86 pCt.	38.83 pCt.	— pCt.
H_7	7	2.83 -	3.00 -	— -
Br	80	32.38 -	— -	32.47 -
O_4	64	25.93 -	— -	— -
	247	100.00 pCt.		

Durch mehrstündiges Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Bromvanillinsäure mit 2 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Kaliumhydrat in zugeschmolzenen Röhren bei 100° u. s. w. habe ich den Methyläther einer Bromveratrinsäure dargestellt. Durch Verseifen desselben wird dieselbe Bromveratrinsäure erhalten, wie bei dem directen Bromiren von Veratrinsäure. Das Brom tritt mithin in diesem Falle in die nämliche relative Stellung zur Carboxylgruppe wie beim Bromiren der Acetvanillinsäure. Von einem ähnlichen Einfluss des in der Acetvanillinsäure vorhandenen Acetoxyls auf das eintretende Brom, wie er beim Nitriren dieser Verbindung auf die eintretende Nitrogruppe constatirt wurde, kann daher nicht die Rede sein.

Die Bromsubstitutionsproducte der Isovanillinsäure und ihres Acetylderivats habe ich aus Mangel an Substanz noch nicht untersuchen können.

Bis jetzt sind nur dargestellt:

	Schmelzpunkt.
Bromveratrinsäure	183—184°
Bromacetvanillinsäure	165—167°
Bromvanillinsäure	192—193°

Gallussäure (aus Bromveratrinsäure)

$$C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3COOH.$$

Gallussäure ist bereits von L. v. Barth[1]) durch Erhitzen von Bromprotocatechusäure mit concentrirter Kalilauge dargestellt, aber

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 247.

von demselben nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden. Da mir Bromdimethylprotocatechusäure in etwas reichlicherer Menge zu Gebote stand, habe ich geglaubt, den Barth'schen Versuch durch Darstellung der Gallussäure aus dieser Verbindung controliren zu sollen.

Trägt man in geschmolzenes, mit etwas Wasser versetztes Kaliumhydrat nach und nach Bromveratrinsäure ein, so resultirt wenn man die Temperatur genügend niedrig hält, eine nur wenig gefärbte Schmelze. Man lässt dieselbe erkalten, löst sie dann rasch in Wasser auf, säuert die abgekühlte Flüssigkeit sofort mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Rasches Arbeiten ist eine wesentliche Bedingung des Erfolgs, da selbst die angesäuerte Lösung sich schon nach kurzer Zeit durch darin vorgehende Zersetzungen tief dunkel färbt. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten bräunlich gefärbte Krystalle, welche durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle, wenn auch nur unter grossen Verlusten, schliesslich doch fast farblos erhalten wurden.

Dieselben schmolzen bei 197—200°, zersetzten sich bei etwas höherer Temperatur und zeigten alle die für Gallussäure charakteristischen Eigenschaften. Die Substanz verwittert beim Trocknen unter Abgabe von Krystallwasser. Ihre alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft, ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen grünschwarzen Niederschlag und reducirt Gold aus Goldlösung, Silber aus Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die mit der bei 100° getrockneten Verbindung angestellte Elementaranalyse lieferte das folgende Ergebniss:

		Theorie.	Versuch.
C_7	84	49.41 pCt.	49.65 pCt.
H_6	6	3.53 -	3.81 -
O_5	80	47.06 -	—
	170	100.00 pCt.	

Die Darstellbarkeit der Gallussäure aus Protocatechusäure wird mithin durch meine Versuche bestätigt. Nach Lautemann[1]) entsteht Gallussäure auch durch Schmelzen von Dijodsalicylsäure mit Kaliumhydrat, Demole[2]) hat auf diesem Wege keine Gallussäure erhalten können. Die Gallussäure lässt sich nach Barth auch aus Dijodparoxybenzoësäure[3]) und Monobromdioxybenzoësäure[4]) (aus Meta-?-Disulfobenzoësäure) gewinnen.

Das Entstehen ein und derselben Substanz aus den aufgezählten Verbindungen, bei denen nach den vorliegenden Beobachtungen durchaus keine gleichartige Anordnung der im Benzolkern Wasserstoff

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXX, 317.
[2]) Diese Berichte VII, 1441.
[3]) Ebendas. VIII, 1484.
[4]) Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 118.

substituirenden Elemente und Atomgruppen angenommen werden darf, kann nicht anders als durch die Annahme molecularer Umlagerungen bei ihrer Bildung erklärt werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich daher eine Constitutionsformel für die Gallussäure nicht folgern. Dies ist bis jetzt überhaupt nicht der Fall, da die Untersuchung auch der Derivate der Gallussäure und der sich davon ableitenden Pyrogallussäure noch zu unvollständig ist, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieser Verbindung zu gewähren.

---

27. Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsmoto: Ueber die der Protocatechusäurereihe angehörige dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure [1]) und ihre Beziehung zur Alphahomoveratrinsäure (Dimethylalphahomoprotocatechusäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLV.)
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Nagajosi Nagai [2]) nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Aceteugenols neben Acetvanillinsäure und Acetvanillin, Acetalphahomovanillinsäure

$$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)CH_2.COOH$$

gebildet wird. Der Gedanke lag nahe, nach einer der zuletzt genannten Säure analog zusammengesetzten Verbindung unter den Oxy-

---

[1]) Für die Verbindung C_6H_5-CO-COOH sind eine grössere Anzahl von Bezeichnungen vorgeschlagen worden (L. Claisen, diese Berichte X, 429 und 844; Hübner und Buschka, diese Berichte X, 479; Kolbe, *Journal f. pr. Chemie* XVI, 80; Hunaeus und Zincke, diese Berichte X, 1488); wir haben uns für den Namen Benzoylcarbonsäure entschieden, weil er, aus zwei jedem Chemiker geläufigen Benennungen häufig auftretender Atomcomplexe zusammengesetzt, dem Lesenden und Lernenden am schnellsten gestattet, sich von der Zusammensetzung der fraglichen Verbindung ein Bild zu entwerfen. Wir verkennen jedoch nicht, dass der Name Phenylglyoxylsäure, welcher von den seit langer Zeit eingebürgerten Bezeichnungen der Oxydationsproducte des Aethans abgeleitet ist, die Beziehungen der verschiedenen Oxydationsproducte des Phenyläthans untereinander klarer hervortreten lässt; wir halten den Hinweis auf diese Beziehung für so wichtig, dass wir dem Namen Phenylglyoxylsäure den Vorzug geben würden, wenn die Nomenclatur der Oxydationsproducte des Aethans sich bei den Oxydationsproducten des phenylirten Aethans consequent durchführen liesse, was leider nicht der Fall ist. Der Name Phenylglycol erscheint durchaus angezeigt für die von Zincke und Wachendorff (diese Berichte X, 1004) dargestellte Verbindung C_6H_5-CH(OH)-CH_2(OH) (Styrolenalkohol); es ist dagegen, wie wir glauben, unstatthaft, die sich von dem hypothetischen Glycolsäurealdehyd $CH_2(OH)$---COH ableitende Verbindung C_6H_5-CO-CH_2OH, welche keine Aldehydgruppe (COH) enthält, Phenylglycolsäurealdehyd zu nennen. Die letztere Substanz hat denn auch schon zwei verschiedene neugebildete Namen: Benzoylcarbinol (Hunaeus und Zincke, diese Berichte X, 1486) und Acetophenonalkohol (Hunnius, diese Berichte X, 2010) erhalten.

[2]) Diese Berichte X, 202.

dationsproducten des Methyleugenols zu suchen. Bei den nach dieser Richtung angestellten Versuchen hat es sich gezeigt, dass neben Veratrinsäure (Dimethylprotocatechusäure) in der That eine zweite Säure entsteht, wenn man Methyleugenol bei 80—90° rasch mit Kaliumpermanganat oxydirt. Das Säuregemisch wird der von ausgeschiedenem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten, angesäuerten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen. Die in dem Aetherrückstande neben der schwerlöslichen Veratrinsäure enthaltene neue, in Wasser ungemein leicht lösliche Verbindung wird von der ersteren durch methodisches Umkrystallisiren getrennt.

Dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure (Veratroylcarbonsäure) $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_3(OCH_3)_2CO-COOH$.

Bei dem Eindampfen der von der auskrystallisirten Veratrinsäure abfiltrirten Mutterlauge scheidet sich die leichtlösliche Säure zunächst als ein Oel ab, welches nach längerem Stehen zu platten, krystallwasserhaltigen Prismen erstarrt. Nachdem man auf dem angegebenen Wege die gesammte Menge der Veratrinsäure entfernt hat, trocknet man das krystallinisch erstarrte Oel zuerst unter der Luftpumpe, später unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu 100° und krystallisirt die Säure aus heissem Benzol um. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln ab, vorausgesetzt, dass man ganz trocknes Benzol angewandt hat; wenn dagegen ein wenig Wasser zugegen ist, so wird sie in grossen, durchsichtigen, prismatischen Tafeln erhalten, welche schon beim Liegen an der Luft schnell unter Abgabe von Krystallwasser verwittern.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol wie auch Aether und scheidet sich aus alkoholischen und ätherischen Lösungen zunächst ebenfalls in öliger Form ab. Die krystallwasserhaltigen Prismen schmelzen bei 100°, der Schmelzpunkt der vollständig verwitterten und getrockneten Substanz liegt bei 138—139°.

Die mehrfach erwähnten, durchsichtigen Prismen sind ungemein schwer vollständig frei von hygroskopischem Wasser zu erhalten; wir haben es daher bis jetzt unterlassen, das Krystallwasser darin zu bestimmen.

Die Elementaranalyse der neuen Säure führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch		
C_{10}	120	57.14 pCt.	57.09	57.10	57.47
H_{10}	10	4.76 -	5.42	5.27	4.82
O_5	80	38.10 -	—	—	—
	210	100.00 pCt.			

Zu unserer Verwunderung stimmten die erhaltenen Zahlen durchaus nicht mit denen überein, welche die erwartete Alphahomoveratrinsäure

$$C_6H_3(OCH_3)_2CH_2.COOH$$

verlangt; sie fallen dagegen mit den Werthen zusammen, welche sich aus den Formeln der monomethylirten Protocatechusäuren, ihrer Acetylderivate, sowie des protocatechusauren Methyläthers ableiten lassen. Alle diese Verbindungen sind bekannt, von uns genau untersucht und von dem einen von uns in dem vorstehenden Aufsatz beschrieben worden. Allein keine dieser Substanzen ist identisch mit der soeben beschriebenen Säure, welche durchaus abweichende Eigenschaften besitzt; auch ist es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass die eine oder andere der aufgezählten gut charakterisirten Verbindungen unter den oben präcisirten Bedingungen aus Methyleugenol entsteht. Die neue Säure gehört nichtsdestoweniger der Protocatechureihe an, denn sie liefert bei erneuter Einwirkung von Oxydationsmitteln Veratrinsäure und geht beim Schmelzen mit Kaliumhydrat glatt, ohne dass dabei Nebenproducte entstehen, in Protocatechusäure über. Es bleibt danach nur noch die Annahme übrig, dass die neue Säure eine oxydirte Alphahomoveratrinsäure, d. i. eine dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure sei, welche an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der erwarteten Alphahomoveratrinsäure ein Sauerstoffatom enthält. Mit der sich so ergebenden Schlussfolgerung stehen die gefundenen Zahlen vollkommen im Einklang und die neue Säure muss als Veratroylcarbonsäure bezeichnet werden, wenn man durch einen Namen ihre Beziehungen zu der Veratrinsäure und der Benzoylcarbonsäure gleichzeitig andeuten will.

Die Veratroylcarbonsäure ist eine starke Säure, sie zersetzt Alkalicarbonate sofort unter Aufbrausen; ihre wässerigen Lösungen zeigen eine intensiv saure Reaction. Ihr Ammoniaksalz, sowie ihre Alkalisalze sind gut krystallisirbare Verbindungen, das Kalium- und Natriumsalz sind schwer löslich in einem Ueberschuss von Alkali. Aus einer wässerigen, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Veratroylcarbonsäure wird durch Bleiacetat ein weisses, schwerlösliches, krystallinisches Bleisalz, durch Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Veratroylcarbonsäure roth gefärbt und darauf mit rothgelber Farbe gelöst.

Alphahomoveratrinsäure. (Alphahomodimethylprotocatechusäure.)

$$C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(OCH_3)_2CH_2 \text{---} COOH.)$$

Um jeden Zweifel an der Verschiedenheit der Veratroylcarbonsäure und der Alphahomoveratrinsäure zu beseitigen, haben wir die letztere aus der Alphahomovanillinsäure dargestellt. Zu dem Ende wurde 1 Mol. Alphahomovanillinsäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat, 2 Mol. Jodme-

thyl und etwas Methylalkohol 3—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 140—150° erhitzt. Nachdem wir dem ätherischen Auszuge des durch Verdampfen von Methylalkohol befreiten Reactionsproductes durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge den gleichzeitig gebildeten alphahomovanillinsauren Methyläther, welcher noch saure Eigenschaften besitzt, entzogen hatten, wurde der Aether verdampft und das dabei zurückbleibende Oel verseift. Aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten alkalischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit Aether die Alphahomoveratrinsäure gewonnen. Dieselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als bräunliche Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle wird die neue Säure in feinen, weissen Nadeln gewonnen, welche schon im Exsiccator unter Abgabe von Krystallwasser langsam verwittern. Die durch langes Trocknen über Schwefelsäure bei ausgepumpter Luft vollständig entwässerte Verbindung schmilzt bei 98—99°, ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser etwas schwieriger löslich als die Veratroylcarbonsäure.

Die Alphahomoveratrinsäure ist sehr geneigt, übersättigte wässerige Lösungen zu bilden, aus denen sie beim Umrühren plötzlich krystallisirt, und unterscheidet sich von der Veratroylcarbonsäure wesentlich dadurch, dass sie durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt wird.

Eine Analyse der reinen, vollständig entwässerten Alphahomoveratrinsäure ergab das folgende Resultat:

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	61.22 pCt.	61.25 pCt.
H_{12}	12	6.12 -	6.57 -
O_4	64	32.66 -	—
	196	100.00 pCt.	

In der ersten Mittheilung über Alphahomovanillinsäure hat der eine von uns [1]) darauf aufmerksam gemacht, dass dieselbe durch Schwefelsäure roth gefärbt wird. Nach langwierigen Reinigungsprocessen verschwand diese Färbung; Hr. Nagai und der eine von uns haben daher geglaubt, die erwähnte Reaction auf Rechnung hartnäckig anhaftenden Aceteugenols setzen zu müssen. Heute unterliegt es kaum einem Zweifel, dass die Färbung durch gleichzeitig gebildete Acetvanilloylcarbonsäure hervorgerufen wird. Die letztere Säure, wie die Veratroylcarbonsäure und Benzoylcarbonsäure, sind, da sie eine mit zwei Kohlenstoffatomen verknüpfte Gruppe $=CO$ enthalten, Ketonsäuren. Diese Körper werden ebenso wie Aldehyde, wenn auch langsamer und unvollständiger, von Natriumhydrosulfitlösung aufgenommen. Durch die Anwesenheit einer geringen Menge von Acetvanilloylcarbonsäure erklärt sich daher auch die Rothfärbung, welche

[1]) Diese Berichte IX, 419.

das aus Aceteugenol dargestellte Acetvanillin trotz vorhergegangener Reinigung mit saurem schwefligsaurem Natrium beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure zuweilen noch zeigt.

Alle Forscher, welche sich mit der Untersuchung der Benzoylcarbonsäure und ihres Alkohols, des Benzoylcarbinols, beschäftigt haben (siehe die in der Anmerkung citirten Abhandlungen), weisen darauf hin, dass diese Verbindungen sich mit grösster Leichtigkeit unter Bildung von Benzaldehyd zersetzen. Vielleicht geht daher der Bildung des Acetvanillins, wenn dieselbe durch Oxydation des Aceteugenols erfolgt, die Bildung der Acetvanilloylcarbonsäure stets voraus. Der eine von uns hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass Aldehyde vornehmlich bei der Oxydation der der Zimmtreihe angehörigen Verbindungen auftreten; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Aldehydbildung auch in diesem Falle im Zusammenhang mit dem vorherigen Entstehen von Ketonsäuren steht. Wir haben wenigstens bei der Oxydation von Zimmtsäure schon vor längerer Zeit die Bildung einer Säure beobachtet, deren Eigenschaften sich vollständig verschieden von denen der gleichzeitig entstandenen Verbindungen (Benzoësäure und Benzaldehyd) erwiesen, die jedoch damals nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden konnte. Wir gehen auf diesen Gegenstand heute nicht weiter ein, weil der eine von uns beabsichtigt, bei einer anderen Veranlassung darauf zurückzukommen.

Correspondenzen.

28. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen Bd. 190 beschreibt Hr. Volhard ausführlich sein bereits vor drei Jahren in einer vorläufigen Notiz in den Münchener academ. Sitzungsberichten bekannt gemachtes Verfahren, betreffend die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maassanalyse. In einer sauren Silbernitratlösung, die mit einem Eisenoxydsalz (Eisenammoniakalaun) versetzt ist, bringt Rhodanammonium erst wenn alles Silber ausgefällt ist die bekannte Eisenreaction hervor. Wenn man daher eine Rhodansalzlösung, deren Werth am besten so gestellt ist, dass 1 Cc. derselben = 0.01 Gr. Ag entspricht, anwendet, so erhält man durch Versetzen der Silberlösung mit der Titrirflüssigkeit bis zum Erscheinen einer nach mehrmaligem Umschütteln nicht verschwindenden, lichtbräunlichen Färbung Resultate, welche der Gay-Lussac'schen Methode an Genauigkeit durchaus nicht nachstehen, dagegen selbst in der Hand Ungeübterer richtige Zahlen

liefern. Von Beimengungen des Silbers wird die Anwendbarkeit dieser Methode nur durch Quecksilber und Palladium verhindert. Ebenso werden die Resultate durch einen mehr als 70 pCt. betragenden Kupfergehalt ungenau. In letzterem Falle kann das Silber mit der Rhodanammoniumlösung gefällt, das abfiltrirte Rhodansilber in Schwefelsäure gelöst und nochmals titrirt werden.

Hr. Volhard wendet diese Methode auch zur Bestimmung der Halogene an. Die Lösungen der Cl-, Br- oder J-Verbindungen werden mit einem Ueberschusss normaler Silberlösung versetzt und das überschüssige Silber nach oben angegebener Methode zurücktitrirt.

Auch das Kupfer kann mit Rhodansalzlösung titrirt werden, wenn man zu einer kochenden Kupfersalzlösung wässerige SO_2 setzt, die Rhodanammoniumlösung im Ueberschuss hinzufügt, (es wird alles Kupfer als weisses Rhodanür gefällt), nach dem Erkalten filtrirt und die überschüssig hinzugefügte Rhodansalzlösung mit $AgNO_3$ maassanalytisch bestimmt. Endlich können auch Quecksilberoxydsalze (nicht Sublimat) in gleicher Weise, wenn auch nicht so genau, mit Rhodanammmonium maassanalytisch bestimmt werden.

Hr. J. W. Mallet theilt Versuche mit, welche ihm ergaben, dass die alkalischen Erden, CaO, SrO, BaO durch Aluminium bei sehr hoher Temperatur zum kleinen Theil reducirt und zugleich verflüchtigt werden.

Hr. Emil Fischer fasst seine in diesen Berichten in kurzen Aufsätzen veröffentlichten Untersuchungen über Hydrazinverbindungen in einer ausführlichen Abhandlung zusammen.

Derselbe beschreibt ferner eine Methode, welche mit Vortheil zur Trennung von Basengemengen, namentlich zur Isolirung der leicht löslichen völlig substituirten Ammoniumverbindungen benutzt werden kann. Stark saure Lösungen der Aminbasen geben mit Ferrocyankalium saure Ferrocyanate, die meist $R_2H_4FeCy_6$ zusammengesetzt sind und von denen die der primären Aminbasen leicht löslich, die der secundären etwas schwerer, die der tertiären schwer löslich sind. Noch schwerer löslich als diese sind die sauren Ferrocyanate der Ammoniumbasen. Durch Alkalien werden diese sauren Salze sofort zersetzt.

Hr. Erlenmeyer veröffentlicht gemeinschaftlich mit Hrn. O. Heinrich Untersuchungen über Manganophosphate. Sie haben das bereits vor langer Zeit von Heintz dargestellte primäre Phosphat $Mn(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$ durch Lösen von feuchtem Schwefelmangan in überschüssiger Phosphorsäure bereitet. Es zersetzt sich theilweise bei 100° unter Abscheidung von Phosphorsäure, an feuchter Luft zerfliesst es unter Bildung des secundären Phosphats $MnHPO_4 + 3H_2O$. Dasselbe Salz scheidet sich beim Behandeln des primären Salzes mit Wasser ab. Wird die nach dieser letzteren Methode erhaltene Flüssig-

keit vom ausgeschiedenen secundären Phosphat filtrirt und längere Zeit gekocht, so entsteht ein Krystallpulver von der Zusammensetzung $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 + 4H_2O$. Durch kochenden Alkohol wird das primäre Phosphat dagegen in das secundäre Salz $MnHPO_4$ zersetzt.

Das secundäre Manganphosphat $MnHPO_4 + 3H_2O$, welches sie noch nach den von Bödecker und von Debray angegebenen Methoden bereitet haben, wird durch kaltes Wasser langsam in tertiäres Manganphosphat $Mn_3(PO_4)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ zersetzt, während das Wasser Mangan- und Phosphorsäure-haltig wird und sauer reagirt. Beim Kochen mit Wasser wird es dagegen in ein Salz verwandelt, dessen Zusammensetzung der oben erwähnten Verbindung $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ nahe kommt.

Das nach der Methode von Heintz dargestellte Manganphosphat $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ verlor über H_2SO_4 die Hälfte seines Krystallwassers.

Hr. Grete beschreibt sein bereits in den Berichten (IX, 921) angegebenes Verfahren, das xanthogensaure Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kupfer und Aetzalkalien zu benutzen. Ebenso veröffentlicht Hr. Horstmann seine in den Berichten (X, 1626) beschriebenen Versuche über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Hr. Heinzelmann veröffentlicht einige weitere Derivate der Metadisulfobenzolsäure.

Im Journal für practische Chemie Bd. 16, No. 19, 20) theilt Hr. W. Ostwald unter dem Titel „Volumchemische Studien" Versuche mit, welche zur Lösung des Problems der Affinitätsgesetze einen Beitrag liefern sollen. Ausgehend von dem von Guldberg und Waage aufgestellten Satz, dass wenn aus zwei Körpern A und B zwei andere A' und B' unter Bedingungen sich bilden, unter welchen A' und B' sich in A und B zurückverwandeln können, weder die Bildung von A' und B' noch von A und B vollständig sein wird, und dass die Kraft, mit welcher A' und B' sich bilden, proportional ist dem Produkt der in der Volumeinheit vorhandenen Stoffmengen von A und B, hat Hr. Ostwald die Volumänderungen bestimmt, welche hervorgebracht werden durch Versetzen eines Salzes mit einer von der im Salz verschiedenen Säure.

Hierbei wird ein Theil des Salzes, x, in das Salz der neuen Säure umgewandelt werden, während ein anderer Theil, $1 - x$, unzersetzt bleibt. Mit Hilfe der von ihm ausführlich entwickelten Formel:

$$x = \frac{v_0 - v'}{v - v'} \text{ und } k = \frac{x}{1 - x},$$

in welcher k die Verwandtschaftskraft, v und v' die Volumände-

rungen bedeuten, welche durch die Verbindung der Säuren A und A' mit der Basis C zu den Salzen AC und A'C bewirkt werden, und v_0 die Volumänderung, welche bei gleichzeitiger Wirkung beider Säuren auf die Basis eintritt, berechnet er den Werth x. Als Säuren verwandte er zu seinen Versuchen Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, die er, je ein Aequivalent im Liter, mit gleich verdünnten Lösungen von KCl, K_2SO_4, KNO_3 und den entsprechenden Salzen von Na, NH_3, Mg, Zn, Cu vermischte. Dabei gelangt er zu dem Resultat, dass die relative Affinität

$$\frac{H_2N_2O_6}{H_2SO_4} = 2.0, \quad \frac{H_2Cl_2}{H_2SO_4} = 1.94 \quad \text{und} \quad \frac{H_2Cl_2}{H_2N_2O_6} = 0.97$$

ist. Die durch Temperaturänderung bewirkte Aenderung der Verwandtschaftskraft hat er gleichfalls zu untersuchen begonnen.

In einem „Beitrag zur Kenntniss der drei Oxybenzoësäuren" weist Hr. Kupferberg zuerst nach, dass bei dem theilweisen Uebergange von paroxybenzoësaurem Natron in basisch salicylsaures Natron durch Erhitzen im CO_2-Strom die Kohlensäure eine wesentliche Rolle spielt (die Reaction findet in einem raschen H-Strom nicht statt) und dass sich neben überdestillirendem Phenol zugleich Di- und Tricarbonsäuren bilden. Er glaubt die Entstehung des salicylsauren Salzes dem Zerfall dieser höher carboxylirten Säuren zuschreiben zu müssen. Beim Erhitzen des paroxybenzoësauren Kalis auf 240—250° im CO_2-Strom entsteht keine Salicylsäure, nur Phenoldi- und tricarbonsäure, und von letzterem um so mehr, je länger man erhitzt.

Die metoxybenzoësauren Alkalien liefern bei gleicher Behandlung bei 220—250° keine basischen Salze und kein Phenol, erst bei hoher Temperatur entstehen in Folge tiefgreifender Zersetzungen kleine Mengen stark verunreinigten Phenols.

Die Salze der Oxybenzoësäuren mit organischen Ammoniumbasen zerfallen beim Erhitzen in die tertiären Ammoniakbasen und in die Aether der Säuren, z. B.:

$$C_7H_5O_3N(C_2H_5)_4 = N(C_2H_5)_3 + C_7H_5O_3C_2H_5,$$

nur Paroxybenzoësäure liefert statt des Aethers CO_2 und Phenetol. Aehnlich verhalten sich die Salze der Oxybenzoësäuren mit anderen Basen. So zerfallen die Methylaminsalze beim Erhitzen in Ammoniak und den Aether etc., nur die Anilinsalze der drei Oxybenzoësäuren geben Anilin, CO_2 und Phenol.

Hr. Kupferberg beschreibt alsdann die Anilide der drei Oxybenzoësäuren, von denen Wanstrat bereits die Salicylverbindung kennen gelehrt hat, die er, wie Hr. Wanstrat, durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel (PCl_3) auf die Anilinsalze der Säuren gewonnen hat.

Endlich beschreibt Hr. Wenghöffer das Verhalten von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin und Anilide. Durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Anilin erhielt er Trichloranilin, welches mit dem von Beilstein und Kurbatow dargestellten identisch ist und das symmetrische Trichlorbenzol lieferte. Aus $SO_2Cl(OC_2H_5)$ und Anilin erhielt er Sulfanilsäure und Chloräthyl. Acetanilid gab mit SO_2Cl_2 Mono- und Dichloracetanilid, mit $SO_2Cl(OC_2H_5)$ dagegen ein Sulfon von der Zusammensetzung $(C_6H_5NHC_2H_3O)_2SO_2$; schliesslich erhielt er aus Dimethylanilin mit SO_2Cl_2 ein Dichlordimethylanilin, mit $SO_2Cl(OC_2H_5)$ eine Dimethylsulfanilsäure.

In Dingler's Journal (Bd. 226, Heft 5) giebt Hr. Schwarz eine neue Explosivmischung an, bestehend aus 160 Th. xanthogensaurem Kali, 303 Th. KNO_3 und 24 Th. Kohle, welche ebenso bedeutende Kraft und ebenso geringe Brisanz besitzt, wie das Schiesspulver.

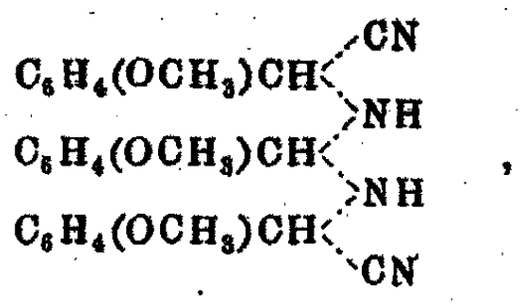
Hr. Buchner empfiehlt zur Untersuchung von Weinen auf ihre Aechtheit die Bestimmung des Alkohol- und des Aschengehaltes. Letzterer schwankt, wie vielfach nachgewiesen, zwischen 0.11—0.6 pCt. Ein geringerer Aschengehalt wie 0.11 pCt. würde dann Verdünnung erkennen lassen.

In den Münchener academischen Sitzungs-Berichten (1877, Heft 2) veröffentlicht Hr. Erlenmeyer Versuche, die er durch Hrn. Schäuffelen hat anstellen lassen, um aus Anisaldehyd die Paramethoxyphenylglycolsäure $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)CO_2H$ zu gewinnen. Eine ätherische Lösung von Anisaldehyd wurde mit überschüssiger absoluter Blausäure versetzt, die Mischung 2 Tage an einem mässig warmen Ort stehen gelassen und nach Verdunstung des Aethers und der HCN ein Oel erhalten, das beim Abkühlen erstarrte. Dieser Körper, das gesuchte Blausäureadditionsprodukt $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)CN$, schmilzt bei 63° und giebt mit HCl gekocht eine braune Harzmasse, die in Sodalösung unter CO_2-Entwickelung sich löst, durch HCl daraus amorph gefällt wird und über H_2SO_4 in ein Aetheranhydrid überzugehen scheint. Nach Analyse des Barytsalzes ist es die oben genannte Säure.

Hr. Erlenmeyer theilt ferner mit, dass das aus Anisaldehyd und NH_3 entstehende Hydramid

$$\begin{array}{l} C_6H_4(OCH_3)CH \\ C_6H_4(OCH_3)CH \\ C_6H_4(OCH_3)CH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown N \\ \diagup \\ \diagdown N \\ \diagup \end{array}$$

mit zwei HCN sich vereinige zu einem Diimidodicyanid



welches in farblosen, bei 85° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Durch Salzsäure zersetzt es sich in Anisaldehyd und eine Amidosäure $C_9H_{11}NO_3$, die demnach dieselbe Zusammensetzung wie Tyrosin besitzt, von diesem jedoch sehr verschieden ist. Sie schmilzt bei 153°. Mit HCl bildet sie eine sauer reagirende Verbindung.

Endlich theilt Hr. Erlenmeyer mit, dass der Zimmtsäureäthyläther nach längerer Zeit sich theilweise polymerisire, indem eine grün oder roth opalisirende Gallerte daraus entsteht. Durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt bildet dieser Aether ein vollkommen amorphes, stark electrisches, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das weder mit KHO noch mit HCl verseift werden konnte. Bei der trockenen Destillation zersetzt er sich ohne zu schmelzen.

Im Archiv für Pharmacie (December 1877) giebt Hr. C. Erhart eine ausführliche Beschreibung einiger Versuche über die Phenolfarbstoffe (Rosolsäure etc.), deren Ergebnisse inzwischen durch die neueren Untersuchungen von Schorlemmer und Dale und von Zulkowski etc. überholt sind.

Hr. E. Reichardt weist auf die Methoden der Bieruntersuchung hin. Bei sauer gewordenem Bier sei seiner Meinung neben der Prüfung mit der Zunge die mikroskopische Untersuchung der Hefe am sichersten, im Uebrigen werden zur Bestimmung des Alkohols, Extracts etc. die bekannten Methoden angegeben.

Berlin, 17. Januar 1878.

---

29. R. Gerstl, aus London, den 15. Januar.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft, 20. Dec., hörten wir die folgenden Mittheilungen:

Armstrong und Matthews, „Bromabkömmlinge des Camphors". Bromcamphor, dargestellt durch vorsichtiges Zusetzen von Brom zu Camphor im Wasserbad und Zersetzen des gebildeten Dibromides, wird leicht zerlegt durch Reagentien, welche Camphor in Cymol überführen. Mit Salpetersäure behandelt, entsteht Camphorsäure und ein schön krystallinischer, bisher nicht weiter untersuchter Körper. Beim Vermischen von zwei Thl. Brom mit einem Thl. Camphor und Erwärmen im Wasserbade entstehen farblose Prismen von Dibrom-

camphor, die sich in Salpetersäure unter Zersetzung lösen; es tritt eine neutrale, in ihren Eigenschaften minder charakteristische als die aus Monobromcamphor hergeleitete Substanz auf, aber keine Camphorsäure.

Armstrong und Easkell, „Einwirkung von Jod auf Camphor". Beim Darstellen von Carvacrol aus Camphor nach der Methode von Fleischer und Kekulé erhielten Verfasser als Nebenprodukt das Claus'sche Camphin in einiger Menge. Der nach Ausziehens des Carvacrols mittelst Aetznatrons gebliebene Rückstand wurde in einem Strome von Wasserdampf destillirt und das Destillat wurde nach Entfernen des Champhors mittelst verdünnter Schwefelsäure über Natrium destillirt. Beinahe die ganze Masse ging zwischen 115 und 215° über. Nur wenig ging unterhalb 160° über; zwischen 160 und 168° ging eine gros e Menge eines Körpers über, der wahrscheinlich $C_{10}H_{20}$ ist, in seinen Eigenschaften aber einige Aehnlichkeit mit dem Paraffin $C_{10}H_{22}$ hat. Die nächste, zwischen 174 und 176° siedende Fraction bestand hauptsächlich aus Cymol. Die höher siedenden Antheile enthielten viel Lauren (Fittig, Köbrich, Jilke) und ein oder gar zwei Kohlenhydrate.

H. E. Armstrong, „Constitution der Terpene und des Camphors". Verfasser bekämpfte die Ansicht, dass die Terpene Dihydride vom Cymol wären. Die Glieder dieser Familie liefern bei der Oxydation nur geringe Mengen von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe verwandten Säuren; ihre Nitrirungsprodukte sind ohne besonderen Charakter; sie vereinigen sich sehr leicht mit Brom, mit Haloïdsalzen, mit Wasser, im letzteren Falle dem Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, ähnliche Verbindungen bildend. Ein Cymoldihydrid sollte beim Oxydiren seinen Additionswasserstoff verlieren, in seinen Seitenketten angegriffen werden, allein wir erhalten keine Körper analog der Terebin- und Diterebinsäure. Die isomeren Umlagerungen und Polymerisirungen, die bei dem Terpen sich so leicht vollziehen, sprächen gleichfalls gegen die allgemein angenommene Structur desselben. Verfasser giebt dann Gründe, die ihn zur Folgerung leiten, dass der innere Bau der Terpene ein ganz eigenthümlicher sei.

Hr. Tilden, „Kohlenwasserstoffe, erhalten von *Pinus sylvestris* und Bemerkungen über die Constitution der Terpene". Aus sogenannten Russischem Terpentinöl, aus dem Holze von *P. sylvestris* und *P. Ledebourii* stammend, wurden durch fractionelle Destillation drei Terpene gewonnen; 10—15 pCt., bei 156° siedend, chemisch identisch mit Australen, jedoch von + 23.3° Drehvermögen; etwa 66 pCt., bei 171° siedend, Drehvermögen + 17°, und ein bei 173—175° siedende Fraction; der Rest des Destillates ist Cymol. Das Oel selbst enthielt ausserdem eine kleine Menge von zähen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen.

Aus den mit Wasser destillirten Blättern der Schottischen Fichten ergab sich ein Destillat, dass, fractionirt, zwei Terpene liefert; das erstere siedet bei 156—159°, rotirt + 18.48°; das zweite, etwa zwei Drittel des Oeles ausmachend, siedet bei 171°, rotirt —4°. Ein wenig Cymol und einige angenehm riechende Flüssigkeiten von hohen Siedepunkten bildeten den Rest des Oeles.

Verfasser ist geneigt, alle Terpene ihren Siedepunkten gemäss in 3 Klassen zusammenzufassen und gestützt auf die bekannte Reaction, aber hauptsächlich auf die Thatsache, dass alle von ihnen bei Behandlung mit Brom Methyl-Propyl-Benzol geben, schlägt er für das α-Terpen die Structurformel

vor. Versetzen der Alkoholderivate nach Rechts um ein Kohlenstoffatom würde die Formel des β-Terpens und Verschiebung nach derselben Richtung um zwei Kohlenstoffe, das γ-Terpen geben. Schliesslich spricht Hr. Tilden seine Meinung über den Camphor aus, den er für einen Benzol- oder Cymolabkömmling ansieht.

Die theoretischen Speculationen des Verfassers, sowie die des Hrn. Armstrong, die Constitution obiger Körper betreffend, wurden mit Interesse discutirt. Hr. Alder-Wright kann sich mit nur drei Klassen für die Terpene nicht zufrieden geben. Hr. Kingzett hat die Ansicht, dass die Terpene Cymoldihydride sind und Camphor hält er für einen den Alkoholen analogen Körper. Hr. Armstrong fand gleichfalls drei Klassen ungenügend, da die Camphene zweifelsohne eine vierte Klasse bilden. Auch meinte er, dass die gegenwärtigen Formeln für diese Körper ganz und gar unzureichend wären, in welcher Meinung ihm Hr. Gladstone beistimmte.

Wright und Patterson, „Citronensäure im Safte unreifer Maulbeeren". In 1 Liter Saft fanden sich 70.16 Gr. fester Bestandtheile, von denen 26.85 Gr. Citronensäure waren. Saft unreifer Maulbeeren dürfte somit als Ersatz für Lemonensaft gegen Scorbut verwendet werden.

J. Thomas, „Absorption von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür". Kupferchlorür, das etwas freie Salzsäure enthält, absorbirt Kohlenoxyd mit Leichtigkeit, giebt aber mehr als 60 pCt. desselben wieder ab, wenn die Salzsäure plötzlich mit Aetzkalilauge neutralisirt wird; bei sorgfältigem Neutralisiren werden aber nur etwa 4 pCt. frei. Diese Fehlerquelle zu beseitigen, neutralisirte Verfasser das Chlorür, bevor es zum Absorbiren verwendet wird, mit Ammoniak. Die neutrale Lösung absorbirte beinahe ebenso gut als die saure Lösung. Besser noch als Ammoniak ist Ammonsulfat.

30. H. Schiff, aus Turin, den 15. Januar 1878.

Als Beitrag zur weiteren Erkenntniss der von F. Boll entdeckten physiologischen Function des Retinapigments hat S. Capranica (Atti dei Lincei (3) I, p. 175) die chemischen Reactionen dieses Farbstoffs bei Reptilien und Vögeln untersucht. Der Farbstoff ist in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, sowie in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Er giebt eine charakteristische grünblaue Färbung mit Jod und eine schnell verschwindende Bläuung mit concentrirter Salpetersäure. Sowohl die Farbstofftröpfchen selbst als auch ihre Lösungen sind sehr lichtempfindlich und entfärben sich am Lichte sehr rasch. Was Löslichkeit, Farbenreactionen und Lichtempfindlichkeit betrifft, verhält sich das Retinapigment vollkommen wie der als Lutein bezeichnete gelbe Farbstoff des Eidotters und der Autor vermuthet, dass beide Farbstoffe identisch seien. Chemische Analysen der Farbstoffe sind nicht ausgeführt worden.

G. Ponzi (Atti dei Lincei (3) I, p. 210) giebt eine interessante Notiz über die Geschichte der im Jahre 1462 zuerst von Giovanni de Castro in Betrieb gesetzten, berühmten Alaunwerke von Tolfa und über die daselbst in den letzten 400 Jahren und in der neueren Zeit betriebenen chemischen und metallurgischen Industrieen.

A. Cossa (Gazz. chim.) hat Molybdänglanz (MoS_2) von Biella analysirt und dessen chemische Reactionen mehr in Rücksicht auf die mineralogische Charakteristik desselben aufs Neue studirt. Die Dichte wurde bei 14° zu 4.704 bestimmt. Er ertheilt der farblosen Gasflamme eine grüngelbe Färbung; das Spectrum der Flamme ist continuirlich aber auf die Linien B bis G beschränkt. Im Anschluss an Versuche von S. Meunier über das Verhalten natürlicher Schwefelmetalle zu Metallsalzlösungen theilt Cossa mit, dass Molybdänglanz in einer Goldchloridlösung sich nach zwei Tagen und bei mittlerer Temperatur mit einer dünnen Schicht metallischen Goldes überzog. Aus Lösungen von Kupfersulfat und von Silbernitrat konnte unter gleichen Versuchsbedingungen keine Metallreduction erhalten werden.

W. Koerner (Privatmittheilung) ist mit Arbeiten über die Constitution des Olivils und des Betulins beschäftigt und hat bereits eine Reihe von wichtigen Daten zur Constitution dieser Körper erhalten. Mittelst eines von W. Körner denselben geschenkten Präparates haben E. Paternò und P. Spica (Gazz. chim.) ebenfalls Arbeiten über die Constitution des Betulins begonnen. Sie theilen vorerst mit, dass Betulin, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, von 140° bis über 300° siedende Oele liefere, woraus durch fortgesetztes Fractioniren und Behandlung mit Natrium ein bei 245—250° constant siedender Antheil abgeschieden werde, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{11}H_{16}$ entspreche:

	Berechnet.	Gefunden.
C	89.18	89.23
H	10.82	10.74.

Sie vermuthen, dass ein von Hausmann (Ann. der Chemie 182, S. 368) bei der trockenen Destillation des Betulins erhaltenes, bei 243° siedendes Oel derselbe Körper, aber in weniger reinem Zustande, gewesen sei.

E. Pollacci (Gazz. chim.) hat aufs Neue die Frage geprüft, ob von der Pflanze abgetrennte Trauben noch einige Zeit nachreifen, wie dies z. B. bei Aepfeln und Birnen der Fall ist. Von mehreren Traubensorten wurden die unreifen Beeren mit der Scheere abgelöst und von jeder Sorte drei gleiche Mengen gesammelt. Von einer Menge wurde stets sogleich Zuckergehalt und Gesammtsäuremenge bestimmt. Von den beiden anderen Portionen wurde die eine im Schatten, die zweite in der Sonne aufbewahrt und nach 10—12 Tagen die gleichen Daten bestimmt. Es zeigte sich in der That eine kleine Zuckerzunahme und Säureabnahme und zwar waren die Differenzen für die in der Sonne aufbewahrten Beeren grösser, als für die im Schatten aufbewahrten.

G. Musso hat dem Istituto lombardo Untersuchungen über die Gegenwart von Sulfaten und Sulfocyanaten in der Kuhmilch mitgetheilt. Die Milch wurde durch Essigsäure coagulirt, das Serum durch Kochen geklärt, mit Salzsäure angesäuert und kochend mit Chlorbarium versetzt. Der sich sehr allmälig absetzende, flockige Niederschlag enthält grössere Mengen von Eiweisskörpern. Eingeäschert und mit Salpetersäure erhitzt, oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure gekocht bleibt Bariumsulfat zurück, dessen Menge für ein Kilogramm Milch 0.05 bis 0.08 Grm. Schwefelsäureanhydrid entspricht. — Der Autor hätte den Nachweis liefern müssen, dass diese geringe Menge von Schwefelsäure nicht erst bei Zerstörung der niedergeschlagenen Eiweisskörper durch Oxydation des Schwefels derselben gebildet werde, um so mehr, als andere Analytiker übereinstimmend Schwefelsäure in der Kuhmilch nicht nachzuweisen vermochten.

G. Musso hat ferner 15 Liter Milch durch Essigsäure coagulirt, das Serum durch Barytwasser neutralisirt, bis zum Syrup eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand des geklärten Alkoholauszugs, in Wasser gelöst, enthält noch einen schwefelhaltigen Körper, welcher mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Der Autor betrachtet diesen Körper als ein Sulfocyanat, obwohl die für die Sulfocyanate besonders charakteristischen Reactionen nicht erhalten werden konnten. Wurde behufs quantitativer Bestimmung dieser schwefelhaltige Körper oxydirt und durch Chlorbarium gefällt, so wurde in 13 Versuchen für verschiedene Milchsorten und für je ein Kilogramm Milch zwischen 6 und 21 Milligramm Bariumsulfat erhalten.

Im hiesigen Laboratorium hat S. Pagliani die Zersetzung concentrirterer alkoholischer Lösungen von schwefliger Säure bei höherer Temperatur untersucht. Es existirt hierüber nur eine beiläufige Angabe von Endemann (Annalen 140, p. 336), wonach bei Erhitzen verdünnter alkoholischer Lösungen von SO_2 im zugeschmolzenen Rohr der Geruch von Merkaptan auftritt und er vermuthet hiernach, dass die Zersetzung nach der Gleichung:

$$4SO_2 + 4C_2H_5.OH = C_2H_5SH + 3SH(C_2H_5)O_4$$

verlaufe. Dies ist aber nach den hierorts angestellten Versuchen nur theilweise der Fall. Die Aethylschwefelsäure wurde als Barytsalz analysirt; aber neben ihr findet sich noch freie Schwefelsäure und eine nicht unbedeutende Menge von Aethyläther. Aus den auf etwa 200° erhitzten Lösungen scheidet sich ausserdem beim Erkalten Schwefel in sehr feinen, langen, monoklinen Prismen ab. Das Auftreten dieser Produkte erklärt sich am Besten, wenn man annimmt, dass sich zunächst Aethylsulfonsäure bilde und diese durch die SO_2 selbst reducirt werde:

I. $C_2H_5.OH + SO_2 = C_2H_5.SO_2OH$
II. $C_2H_5.SO_3H + 3SO_2 = C_2H_5.SH + 3SO_3$
III. $3SO_3 + 3C_2H_5.OH = 3SO_2.OH.OC_2H_5$
IV. $3SH(C_2H_5)O_4 + 3C_2H_5.OH = 3SH_2O_4 + 3.(C_2H_5)_2O.$

Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt lösen die Alkohole weniger SO_2 und die Einwirkung erfolgt weniger leicht (erst bei 200°). Pagliani hat das Auftreten von Sulfhydrat und Sulfosäure auch für Butylalkohol, Isobutylalkohol und Isomylalkohol nachgewiesen. Ein Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Aetylalkohole liess sich nicht erkennen.

Das Drehungsvermögen des mit SO_2 auf 210° erhitzten Amylalkohols zeigte sich unverändert. Aethylsulfonsäure konnte bei diesen Versuchen nicht erhalten werden.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Januar 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 28. Januar 1878.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende setzt die Gesellschaft von einem beklagenswerthen Verlust in Kenntniss, welchen dieselbe durch den vor einigen Tagen erfolgten Tod des Hrn. Dr. Carl Gundelach, Fabrikdirectors in Mannheim, erlitten hat. In Gundelach sei einer der hervorragendsten chemischen Industriellen geschieden, dessen frühen Tod man in weiten Kreisen schmerzlich empfinden werde. Derselbe war bald nach Vollendung seiner Studien in dem Liebig'schen Laboratorium in die berühmte Kestner'sche Fabrik zu Thann im Elsass eingetreten und hat seit vielen Jahren einem Complexe von der chemischen Grossindustrie gewidmeten Fabriken in der Nähe von Mannheim vorgestanden, welche sich unter seiner Leitung zu hoher Blüthe entfaltet haben. Obschon mit Geschäften aller Art überhäuft, hatte sich Gundelach gleichwohl ein seltenes Interesse auch für die Fortschritte der reinen Chemie bewahrt, und war unserer Gesellschaft kurze Zeit nach ihrer Gründung beigetreten. Hoffentlich werde uns die der Förderung der chemischen Industrie unablässig gewidmete Laufbahn des Geschiedenen von berufener Hand geschildert werden.

Der Vorsitzende erinnert die Versammlung ferner an den seit der letzten Sitzung erfolgten Tod Victor Regnault's. Durch den Hintritt dieses berühmten Gelehrten sei in die Reihe der experimentalen Forscher eine Lücke geschlagen worden, welche nur schwer ausgefüllt werden könnte. Man sei allerdings, und mit Recht, gewohnt, Regnault mehr als Physiker denn als Chemiker zu betrachten, allein die Chemiker hätten doch nie aufgehört, in gewissem Sinne ihn zu den Ihrigen zu zählen, denn einerseits hätten sie nicht vergessen, dass er seine ersten Lorbeeren auf dem Felde ihrer eigenen Wissenschaft gepflückt habe, andererseits gedächten sie in Dankbarkeit seiner späteren meisterhaften Untersuchungen auf dem Gebiete der Physik, welche der chemischen Forschung in hervorragender Weise zu Gute gekommen seien. Er brauche kaum daran zu erinnern, dass viele der mit unvergleichlicher Präcision von ihm ermittelten Werthe in unseren Laboratorien alltäglich umfassendste Anwendung finden, so dass der Name Regnault ganz eigentlich als ein *„householdword“* von den Chemikern genannt werde. Es sei hier der Ort nicht, der grossartigen wissenschaftschaftlichen Thätigkeit Regnault's auch nur andeutungsweise zu gedenken; er habe nichts anderes zu thun, als dem allgemeinen Gefühle

der Trauer ob so schweren Verlustes im Kreise der Fachgenossen Ausdruck zu geben.

Das Andenken der Geschiedenen zu ehren, erhebt sich die Versammlung.

Zu den geschäftlichen Aufgaben des Abends übergehend, bemerkt der Vorsitzende, dass er schon in der General-Versammlung am Schlusse vorigen Jahres auf die Nothwendigkeit hingewiesen habe, Mittel zu finden, um dem Anschwellen der Berichte über legitime Proportionen hinaus eine Schranke zu setzen. Wie die Versammlung aus dem alsbald zu verlesenden Protocolle der letzten Vorstands-Sitzung entnehmen werde, sei beschlossen worden, jede längere Abhandlung vor dem Abdruck in den Berichten der Publications-Commission zu unterbreiten, deren Aufmerksamkeit sich namentlich auch auf die Vereinfachung der oft übermässig ausgespreizten, viel Raum und Geld verschlingenden Formeln lenken werde. Wie sehr die unumgängliche Nothwendigkeit gelöster Formeln anerkannt werden müsste, wenn es sich um die Darlegung der atomistischen Construction eines complexen Moleculs handle, ebenso wenig könne man sich der Ueberzeugung verschliessen, dass nach dieser Richtung hin des Guten gelegentlich zu viel geschehe. Vor lauter Bäumen sehe man oft den Wald nicht mehr.

In Folge der beschlossenen Begutachtung von Seiten der Publications-Commission werde in Zukunft die Veröffentlichung längerer Aufsätze bisweilen einen Aufschub erleiden können. Er halte es für angezeigt, diese Möglichkeit zu betonen, um dem Missbehagen etwa getäuschter Erwartung schon im Voraus die Spitze abzubrechen.

Der Schriftführer verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 27. Januar 1878.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

L. Sutter, Rector der kgl. Realschule, Landau [Pfalz];
G. Mac Gowan, Blegbie, Upper Keith, Edingburg;
L. Wolff,
G. Stirner,
J. Stelzer, Dr.
W. Müller,
K. Müller,
J. Koimzoglus,
J. v. Klyszynski,
F. Kinkelin,
L. Kalwoda,
C. Hölzl,
H. Fleck,
R. Erlenwein,
K. Antz,
} Chem. Laborat., Polytechnic., München;

L. Ponndorf, Dr.
R. Möhlau,
P. Gukassiantz,
G. Hufschläger, Dr., Assistent, } Dresden, Chem. Laborat., Polytechnic.;

C. Hausser, (Adr. Würth & Co.) Wien, VII. Ulrichsplatz;

Stuart Forster,
C. Laar, } Chem. Univ.-Laborat., Leipzig, Waisenhaus-Str. 29;

R. Wollny, Dr.
W. Reimann,
J. Loisinger,
G. Henrich,
G. Link, Dr.
M. Lebkowski, } Chem. Laborat., Polytechnic., München;

Th. Wilm, Dr., Chem. Laborat. des technolog. Instituts St. Petersburg;

A. Weber, Dr., Assistent am Chem. Univ.-Laborat., Zürich;

W. Lange, Dr., Kiel, Neues chem. Laborat.;

G. Münder, Dr., (Chem. Fabrik von Bieber) Uhlenhorst bei Hamburg;

J. Robinson, Oxford.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

J. Gyiketta, p. Adr. Farbenfabrik v. Feuerlein, Stuttgart-Feuerbach (durch C. Marx und Eug. Sell);

Aug. Reuter, Assistent am chem. Univ.-Laborat. Rostock (durch O. Jacobsen und C. Gaehtgens);

Henry Chapmann Jones, Assistent am chem. Laborat. Royal College of Chemistry in London; Highbury, 166 Blackstock Road (durch W. Valentin und F. Tiemann);

Carl Jaeger, p. Adr. Farbenfabrik von Reinh. Flach, Reichs-Str. 1 in Chemnitz (durch G. Wunder und F. Tiemann);

A. J. Meyer, Lehrer an der höheren Bürgerschule in Tiel [Holland] (durch R. S. Tjaden-Moddermann und W. Meyeringh);

Albr. Müller, Wilhelm-Str. 19 II, Berlin (durch Eug. Sell und F. Tiemann);

Albert Hofmann, Physikal. Laborat. in Heidelberg, Ploek-Str. 56a (durch A. Adair und F. Tiemann);

N. Fréderic Merril, Dr.
Ludwig Schulerud,
Gottlieb Plamineck, } Chem. Univ.-Laborat. in Leipzig, Waisenhaus-Str. 29 (durch E. v. Meyer und F. Tiemann);

Paul Martin, Dr., Universität Jena (durch A. Hilger und E. v. Gerichten);

Rich. Fleischer, Dr. med., Privatdocent, William Rössler, Herm. Kopp, Dr. } Assistenten, } Laborat. für angewdt. Chem., Erlangen (durch A. Hilger und E. v. Gerichten);

Dr. Theodor Friederici, Chem. Univ.-Laborat. Königsberg i. Pr. (durch W. Lossen und H. Salkowski);

Stanislaw Natanson, Anorg. Laborat. der Gewerbe-Akademie Berlin, Kloster-Str. (durch G. Meyer u. J. Philipp);

Henry Grosheintz, Paris, Rue d'Assas 76 (durch A. Henninger und J. A. Le Bel);

J. F. Stoddard, Northampton, Massachusetts U. S. A. (durch L. H. Friedburg und H. Wichelhaus).

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 27. Januar 1878.

Anwesend die Herren: C. Liebermann, R. Biedermann, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, E. Schering, F. Tiemann, H. Vogel, H. Wichelhaus.

1) Von den nach § 16 der Statuten im Jahre 1878 anzuberaumenden Sitzungstagen der Gesellschaft fällt einer (22. April) mit dem zweiten Osterfeiertage, ein anderer (am 10. Juni) mit dem zweiten Pfingstfeiertage zusammen. Es wird daher beschlossen, die statutenmässige Sitzung vom 22. April auf den 29. April zu verlegen, die Sitzung vom 10. Juni aber ausfallen zu lassen.

2) Hr. Wichelhaus wird unter den bisherigen Bedingungen zum Redacteur für das Jahr 1878 wiedergewählt.

3) In die Publications-Commission werden die HHrn.: C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus gewählt.

4) Es wird beschlossen, Hrn. Biedermann mit der gemeinsamen Berichterstattung über in- und ausländische Patente zu beauftragen. Die Berichterstattung ist in Bezug auf Form und Inhalt den Correspondenzen der Gesellschaft, in denen wissenschaftliche Themata behandelt werden, anzupassen; sie soll jedoch auch diejenigen chemischen Patente, wenigstens den Titeln nach, erwähnen, welche nach Ansicht des Referenten wenig oder garnichts Neues bringen.

5) Die Honorare für Correspondenzen der HHrn. A. Henninger in Paris, H. Schiff in Turin und G. Wagner in St. Petersburg werden wie im Vorjahre bewilligt. Mit Hrn. R. Gerstl in London muss ein neues Abkommen getroffen werden, da derselbe in Zukunft

nur noch über die in England ausgeführten wissenschaftlichen Arbeiten und in Folge des unter 4 verzeichneten Vorstandsbeschlusses, nicht mehr gleichzeitig über die englischen Patente berichten wird. Man einigt sich über ein Honorar, welches der Schriftführer beauftragt wird, Hrn. Gerstl anzubieten.

6) Eine aus den HHrn. J. F. Holtz, C. A. Martius, C. Scheibler, H. Vogel und H. Wichelhaus bestehende Commission, welche das Recht der Cooptation erhält, wird mit den Vorbereitungen zu dem zur Feier des zehnjährigen Bestehens der Gesellschaft zu veranstaltenden Festessen, sowie mit der Feststellung eines geeigneten Tages für dasselbe betraut.

7) In Anbetracht des stets wachsenden Umfangs der Berichte und der damit steigenden Druckkosten, welche schon jetzt die Einnahmen der Gesellschaft fast vollständig absorbiren, fordert der Vorstand den Redacteur und die Publications-Commission auf, in Zukunft strenger bei der Aufnahme namentlich längerer Abhandlungen in die Berichte zu verfahren.

8) Der Schriftführer theilt mit, dass er eine an das Bureau adressirte Zusendung, welche die von dem verstorbenen Professor A. Oppenheim der Gesellschaft vermachte Bibliothek enthalte, in Empfang genommen habe. Behufs Aufstellung derselben wird der Bibliothekar ermächtigt, geeignete Schränke anfertigen zu lassen.

9) In Zukunft sollen in den Protocollen der Gesellschafts-Sitzungen nur die Titel der als Geschenke der Bibliothek überwiesenen Bücher und Schriften abgedruckt werden.

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

Mittheilungen.

31. Å. G. Eckstrand: Ueber ein Trinitronaphtol.

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz und W. Weith.)
(Eingegangen am 21. Oct. 1877; verl. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die bisherigen Versuche um die Darstellung eines trinitirten Naphtols sind erfolglos geblieben. Da indessen ein solcher Nitrokörper schon für sich, als Analogon der Pikrinsäure, und ferner um der zu erwartenden Derivate ein grösseres Interesse bietet, so habe ich — auf Veranlassung der Herren Merz und Weith — seine Bereitung in verschiedener Weise zunächst aus dem Dinitronaphtol versucht und ist sie mir nach einigen vergeblichen Anläufen auch gelungen.

Die höhere Nitrirung des gewöhnlichen Dinitronaphtols hat besondere Schwierigkeiten. Schon Hr. Martius [1]) führt an, dass das Dinitronaphtol von kalter Salpetersäure unverändert gelöst, beim längeren Kochen mit der Säure aber unter Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure zersetzt werde, eine Trinitroverbindung war nicht zu erhalten. Ich kann die leicht vor sich gehende Zersetzung des Dinitronaphtols nur bestätigen, sie tritt schon auf dem Wasserbade ein, trotzdem gelingt aber die Darstellung einer Naphtopikrinsäure auf dem folgenden Wege:

Man übergiesst Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure, der Kolben kommt in's Wasserbad und wird unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang auf 40—50°, doch nicht höher erwärmt; eine klare Lösung fand nicht statt. — Die Reactionsmasse wurde schliesslich in viel Wasser eingegossen und der hiebei entstandene gelbe, flockige Niederschlag tüchtig ausgewaschen. Er ist im Wesentlichen eine Mischung von Naphtopikrinsäure und noch unverändertem Dinitronaphtol. Dieses letztere lässt sich durch Auskochen zunächst mit Weingeist, dann mit nicht zu viel Eisessig grossentheils entfernen, worauf man die wenig lösliche Naphtopikrinsäure aus vielem siedenden Eisessig wiederholt umkrystallisirt, bis sie endlich völlig rein ist bez. bei constant 176° schmilzt.

Hier sei noch erwähnt, dass die Krystallisationen des noch nicht ganz reinen Trinitronaphtols sofort nach dem Erkalten der Mutterlauge abzufiltriren sind, indem sonst nicht selten nachträglich und mitunter erst nach Stunden noch etwas Dinitronaphtol anschiesst. Die unter solchen Umständen gebildeten, charakteristischen, gelben Nadeln des Dinitronaphtols lassen dasselbe leicht erkennen.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des neu erlangten Nitrokörpers ergab das Vorliegen einer Naphtopikrinsäure: $C_{10} H_4 (N O_2)_3 O H$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	43.7	43.0
Wasserstoff	2.0	1.8.

Die Ausbeute an Trinitronaphtol betrug nie mehr wie etwa 20 bis 25 pCt. vom Gewicht der angewandten Dinitroverbindung. Es ist mir nicht gelungen, diesen Ertrag durch etwas stärkeres Erwärmen beim Nitriren zu erhöhen, da die Trinitroverbindung zu rasch zerstört wurde.

Während das Dinitronaphtol aus Eisessiglösung sogar in zolllangen Prismen zu erlangen ist, habe ich die Trinitroverbindung nur in kleinen Krystallen erhalten können. Sie schiesst aus ihrer heiss ge-

[1]) Zeitschrift für Chemie 1868, 80.

sättigten Lösung in Eisessig in kleinen, hellgelben und lebhaft flimmernden Blättchen oder Prismen an, geht die Abkühlung sehr langsam vor sich, so entstehen dunkler gefärbte, übrigens ebenfalls lebhaft glänzende und scheinbar rhombische Krystalle.

Das Trinitronaphtol löst sich in 364 Theilen kaltem, relativ viel leichter in heissem Eisessig, von Alkohol und Benzol wird es nur wenig aufgenommen. Auch in siedendem Wasser löst sich die Trinitroverbindung etwas auf und schiesst daraus in kleinen, goldglänzenden Nadeln an. Der Schmelzpunkt der reinen Trinitroverbindung liegt bei 176° (uncorr.) d. i. um 38° höher wie derjenige des α-Dinitronaphtols.

Ich habe verschiedene Salze des Trinitronaphtols (Naphtopikrate) untersucht.

Kaliumsalz $C_{10}H_4(NO_2)_3OK + H_2O$. Die lufttrockene Verbindung verlor bei 130° 4.7 pCt. Wasser, berechnet für 1 Mol. Krystallwasser 5.3 pCt. Entwässertes Salz gefunden 12.0, berechnet 12.3 pCt. Kalium. Die Kaliumverbindung entsteht leicht beim Kochen des Trinitronaphtols mit Potaschelösung. Krystallisirt aus verdünnten Lösungen sehr hübsch in rothen, dem Azobenzol ähnlichen Blättchen, dagegen in Nadeln aus concentrirten Lösungen; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 397 Theilen Wasser. Das entwässerte Salz ist orangegelb.

Natriumsalz $C_{10}H_4(OO_2)_3ONa + H_2O$. Die lufttrockene Verbindung verlor bei 160° 5 pCt. Wasser, berechnet 5.6 pCt. Der orangegelbe Rückstand lieferte 7.3 pCt. Natrium, berechnet 7.6 pCt. Das Natriumsalz bildet rothe, prismatische Krystalle, welche sich in 35 Theilen kalten Wassers lösen.

Das Ammonsalz schiesst in langen, orangefarbenen Nadeln an, die 633 Theile kaltes Wasser zur Lösung bedürfen.

Bariumsalz $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Verlor bei 130° 5.8, berechnet 6.1 pCt. Wasser. Der Rückstand lieferte 19.0, berechnet 19.7 pCt. Barium. Gelbe Nadeln, werden beim Erhitzen roth, lösen sich in 1106 Theilen kalten Wassers.

Calciumsalz $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. Verlor bei 130—150° 9.4 und 9 pCt. Wasser, berechnet 9.5 pCt. Die entwässerte Verbindung gab 6.9 pCt. Calcium, berechnet 6.7 pCt. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln, lösen sich in 265 Theilen kalten Wassers.

Das Bleisalz wird als hellgelber, das Silbersalz als orangefarbener Niederschlag erhalten; beide Verbindungen lösen sich in vielem siedenden Wasser und krystallisiren in gelben Nadeln.

Die Salze der Naphtopikrinsäure zeigen überhaupt bedeutendes Krystallisationsvermögen, sie werden von heissem Wasser durchweg weit leichter aufgenommen wie von kaltem und sind auch in Weingeist löslich. Erhitzt, verpuffen sie.

Durch Reductionsmittel wird das trinitrirte Naphtol leicht angegriffen. Nimmt man Zinn und concentrirte Salzsäure, so tritt schon beim gelinden Erwärmen eine heftige Reaction ein, die auch ohne weitere Wärmezufuhr fortschreitet und vollständig wird. Dabei ist eine braune Lösung entstanden; sie setzt beim Erkalten und längerem Stehen eine krystallinische Masse ab, welche sich umkrystallisiren lässt und dabei in wohl ausgebildeten, farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen erhalten wird.

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 100° 3.3 pCt. Wasser, der Rückstand gab 24.1 pCt. Zinn, während das Zinn-Triamidonaphtoldoppelsalz:

$$\left[C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(NH_2)_3\end{cases}.HCl + SnCl_2 + H_2O\right]$$

3.5 pCt. Wasser ucd 24.1 pCt, Zinn verlangt.

Erhitzt, färbt sich dieses Salz roth, ebenso veranlasst viel Wasser eine intensiv rothe Lösung, welche durch Eisenchlorid in's Braunschwarze umschlägt.

Wird das Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft, so krystallisiren schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln — wahrscheinlich das Chlorhydrat eines Triamidonaphtols. Die feuchte Substanz färbt sich an der Luft roth, ebenso entstehen durch Eisenchlorid rothgefärbte Produkte, welche sich wahrscheinlich an das Diimido- und Oximidonaphtol aus Diamidonaphtol[1]) anschliessen und die Brücke zu einem Naphtazarin bilden dürften.

Es war mir nicht möglich, die Arbeit über die α-Naphtopikrinsäure in Zürich abzuschliessen, ich werde indessen die Untersuchung im Einverständniss mit den Herren Merz und Weith nicht aufgeben, sondern andern Orts zu Ende führen. Dagegen sollen Versuche über Abkömmlinge des β-Dinitronaphtols und namentlich um eine β-Naphtopikrinsäure in Zürich vorgenommen werden.

---

32. Georg Zetter: Beiträge zur Kenntniss der Chlor- und Bromderivate des Phenanthrens.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz u. W. Weith.)

(Eingegangen am 21. Octob. 1877; verl. i. d. Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Wie die Untersuchungen von Krafft und Merz[2]) „Ueber die Reactionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei energischer Chlorirung" und zahlreiche weitere Versuche von Ruoff[3]) zeigen, werden durch das Chlor zumal bei hoher Temperatur und unter Druck viele

---

[1]) Martius und Griess, Ann. Chem. Pharm. 134, 375. Gräbe und Ludwig ibid. 158, 312.

[2]) Diese Berichte VIII, 1296.

[3]) Ebendaselbst IX, 1490.

aromatische Substanzen gespalten, so nämlich, dass neben Chlorkohlenstoffen der Fettreihe fast immer Perchlorbenzol auftritt. Derart zerfällt, nach den Angaben von Ruoff, auch das Phenanthren und zwar ohne dass sein Perchlorderivat beobachtet wurde, in Perchlorbenzol und Perchlormethan.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob das Perchlorphenanthren bei sehr vorsichtigem Operiren nicht doch zu erhalten sei — andernfalls war zu ermitteln, wie weit die Chlorirung des Phenanthrens getrieben werden muss, damit die Zerreissung seines Moleküls eben stattfindet.

Ich habe, auf den Wunsch der HHrn. Merz und Weith, zunächst diese Chlorirungsversuche, sowie die analogen Versuche mit Brom übernommen und zudem, da unsere Kenntnisse auch der weniger hoch halogenirten Derivate des Phenanthrens noch sehr lückenhafte sind, einige der hier vorliegenden Lücken auszufüllen versucht. So mögen nun die Resultate der Untersuchung, wie sie bei einer successiv gesteigerten Chlorirung und Bromirung erhalten werden, hier folgen.

Chlorderivate des Phenanthrens.

Chlor wirkt schon in der Kälte auf Phenanthren ein. Setzt man trocknes Phenanthren mehrere Stunden lang einem lebhaften Chlorstrome aus, so färbt sich die zunächst weisse Substanz, bis endlich ein gleichmässiges grünliches Produkt von honigartiger Consistenz vorliegt, das in der Kälte nicht mehr angegriffen wird. Diese Masse löst sich sehr leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, scheidet sich jedoch daraus nie krystallisirt, sondern stets nur als Syrup wieder ab. Mehrere Chlorbestimmungen lassen annehmen, dass der hier vorliegende, einer weiteren Reinigung kaum zugängliche Körper ein schwankendes Gemenge von Mono- und Dichlorphenanthren sein dürfte.

Besser gelingt die Einführung von Chlor in gelöstes Phenanthren. So verschlucken Eisessiglösungen des Kohlenwasserstoffes schon in der Kälte sehr viel Chlor; die Flüssigkeit spielt zunächst in wechselnden Nüancen aus dem Rothen ins Blaue, wird jedoch bald gelb; dabei tritt eine merkliche Erwärmung ein und es entweichen Ströme von Salzsäure. Zunächst entstehen auch hier nur halbfeste Produkte, bei anhaltender Chlorirung (18—24 Stunden) krystallisiren indessen kleine Nadeln heraus, die dann rasch zunehmen und bald die ganze Flüssigkeit erfüllen.

Ich habe die Nadeln mehrfach aus Alkohol, Aether oder Essigäther umkrystallisirt und dann der Analyse unterworfen. Sie zeigte das Vorliegen von

Dichlorphenanthrentetrachlorid $C_{14} H_8 Cl_2 . Cl_4$.

Völlig rein bildet das Dichlorphenanthrentetrachlorid lange, farblose Spiesse, die in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol sehr leicht

löslich sind und daraus meistens zu schönen Drusen vereinigt wieder anschiessen. Sie schmelzen völlig unzersetzt bei 145°, zersetzten sich indessen bei nur wenig höherer Temperatur unter Anschäumen und Salzsäureabgabe. Dabei entsteht unter kaum merklicher Verflüchtung und neben viel theerigen Substanzen auch etwas Tetrachlorphenanthren, das mit einem später zu erwähnenden und direct erlangten Präparat identisch ist (Schmpkt. 169—170°). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge verliert das Dichlorphenanthrentetrachlorid zuerst ein, dann ein zweites Chloratom und es bildet sich neben unkrystallinischen Substanzen wiederum das vorhin erwähnte Tetrachlorphenanthren. Diese Metamorphose der Hexachlorverdindung sowie ihr Verhalten beim Schmelzen lassen schliessen, dass von den sechs Chloratomen nur zwei ersatzweise für Wasserstoff ins Molecül des Phenanthrens getreten sind, die andern vier Atome müssen als sogenanntes addirtes Chlor bezeichnet werden. Bei der Reinigung des rohen Dichlorphenanthrentetrachlorids ergeben sich gelb gefärbte Mutterlaugen; sie enthalten niedrigere Chlorirungsstufen des Phenanthrens, die auf Zusatz von viel Wasser in weissen Flocken ausfallen, welche, wie verschiedene Chlorbestimmungen ergaben, im Wesentlichen aus Mono- und Dichlorphenanthren bestehen, welche beide Substanzen nur sehr schwer zu trennen sind.

Das

Dichlorphenanthren $C_{14} H_8 Cl_2$

habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen durch sehr oft wiederholtes Lösen der weissen Flocken in Eisessig und partielles Ausfällen solcher Lösungen mit Wasser rein erhalten. Es bleibt unter diesen Umständen fast alles Monochlorphenanthren gelöst; dem Dichlorkörper noch anhängende Spuren von Monoverbindung werden durch sehr vorsichtiges Waschen mit wenig kaltem Aether entfernt. Das so gereinigte Produkt entsprach genau der Formel $C_{14} H_8 Cl_2$.

Es ist mir nicht gelungen, das Dichlorphenanthren zu krystallisiren. Im Zustande, wie ich es analysirte, bildete es halbzähe, in Eisessig, Essigäther, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn sehr leicht lösliche, weisse Flocken. Diese schmolzen bei nur geringer Temperaturerhöhung vollständig zu einer wasserklaren, öligen Flüssigkeit, welche bei der Temperatur des Wasserbades auch nach längerer Zeit unverändert blieb, dagegen bei weiterer Erhitzung energisch sich zersetzte, bezw. förmlich verkohlte.

Monochlorphenanthren $C_{14} H_9 Cl$

habe ich in nur sehr geringen Mengen aus den Mutterlaugen des Dichlorphenanthrens durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Es bildet nach dem Abdunsten des Aethers farblose ölige Tropfen, welche sich nicht in Wasser, aber in den sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln

sehr leicht lösen. Bei geringer Temperaturerhöhung zersetzt es sich unter Verkohlung.

Chlorbestimmung: Berechnet 16.77 pCt. Gefunden 17.01 pCt.

Vermuthlich enthalten das eben beschriebene Mono- und Dichlorphenanthren ihr Chlor nicht im aromatischen Kern, sondern in der Seitenkette. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich, wenn man die geringe Beständigkeit der eben geschilderten und die grosse Beständigkeit anderer Halogenderivate des Phenanthrens zusammenhält.

Um höhere Chlorabkömmlinge des Phenanthrens zu erhalten, leitete ich zunächst durch heisse, concentrirte Lösungen des Dichlorphenanthrentetrachlorids anhaltend Chlorgas, doch fand eine Reaction hierbei nicht statt. Strömt reines Chor über direct geschmolzenes Phenanthren, so erfolgt wohl eine sehr heftige Wechselwirkung, aber die zähen, unerquicklichen Produkte derselben sind nicht zu reinigen. Zieht man jedoch noch Antimonpentachlorid hinzu, so gelingt die höhere Chlorirung des Phenanthrens leicht und gut.

Tetrachlorphenanthren $C_{14} H_6 Cl_4$

bildet sich beim Vermischen von trockenem Phenanthren in der Kälte mit Antimonpentachlorid oder aber beim Erhitzen mit Chlorjod unter Verschluss auf 100—110°. Wie schon früher erwähnt, kann die Tetrachlorverbindung auch aus Dichlorphenanthrentetrachlorid erhalten werden.

Zur Darstellung grösserer Quantitäten von Tetrachlorphenanthren dürfte der folgende Weg wohl der beste sein.

Es wird feingepulvertes Phenanthren gleichmässig auf dem Boden eines Kölbchens vertheilt und nunmehr die berechnete Menge Antimonpentachlorid tropfenweise zufliessen gelassen. Die Reaction ist zwar äusserst heftig, doch lässt sich bei genügend langsamem Zutropfen des Chlorantimons und vorsichtigem Schütteln des Kölbchens fast jede Verkohlung vermeiden. Man erhält eine dunkel gefärbte, feste Reactionsmasse, welche durch Auskochen mit Salzsäure von allen Antimonverbindungen befreit und dann in heissem Eisessig aufgenommen wird, wobei harzige Nebenprodukte zurückbleiben. Diese Lösung secernirt nach gehöriger Concentration oder besser auf Zusatz von viel Wasser rohe Tetrachlorverbindung, welche indessen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether leicht und wie die Analyse bewies völlig rein erhalten wird.

Das Tetrachlorphenanthren bildet kleine, kurze, meistens etwas gelbliche Nadeln; in Aether, Benzol und Toluol löst es sich leicht, etwas schwerer in Eisessig und kaum in Alkohol. Die Krystalle schmelzen bei 171—172° unzersetzt und sublimiren bei etwas höherer Temperatur unter geringer Verkohlung in dünnen, gelblich gefärbten

Spiessen. Von alkoholischer Kalilauge wird das Tetrachlorphenanthren, wie auch die weiteren Chlorsubstitutionsprodukte, selbst bei längerem Kochen nicht verändert.

Trichlorphenanthren $C_{14}H_7Cl_3$

habe ich vergeblich darzustellen gesucht. Durch sehr vorsichtiges Chloriren erhielt ich wohl ein Produkt, dessen Chlorgehalt dem des Trichlorphenanthrens nahe kam (berechnet für $C_{14}H_7Cl_3$ 37.83 pCt. gefunden 38.25 pCt.), doch wäre es bei den wenig charakteristischen Eigenschaften des Körpers zu gewagt, ihn als die Trichlorverbindung ansprechen zu wollen. Wahrscheinlicher dürfte ein blosses Gemenge des Di- und Tetraderivates vorgelegen haben.

Ebenso vergeblich war ich in verschiedener Weise um die Darstellung eines Pentachlorphenanthrens $C_{14}H_5Cl_4$ bemüht.

Hexachlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$

bildet sich bei der Einwirkung berechneter Mengen von Antimon. pentachlorid auf Phenanthren oder seine niederen Chlorirungsstufen im Oelbad bei 180—200° — oder besser im geschlossenen Rohr bei 120—140° Chlorjod ist hier nicht zu empfehlen, weil man zu hoch erhitzen muss und dann eine weitergehende Zersetzung kaum vermieden werden kann.

Die braune bis schwarzbraune Reactionsmasse des Phenanthrens mit dem Antimonpentachlorid wird nach dem Auskochen mit Salzsäure am besten in Eisessig gelöst, wobei etwas Kohle und harzige Nebenprodukte zurückbleiben. Durch überschüssiges Wasser fallen aus der Eisessiglösung lichtgelbe Flocken, welche, um etwas beigemischtes Tetrachlorid zu entfernen, mit wenig Aether ausgewaschen und schliesslich sublimirt werden.

Die Analyse ergab reines Hexachlorphenanthren, $C_{14}H_4Cl_6$.

Sublimirt bildet dieser Körper federbartartig zusammengesetzte, weisse, leichte Nadeln, die bei 249—250° unzersetzt schmelzen. In Alkohol und Aether sind sie sehr wenig, in heissem Eisessig etwas leichter löslich, ohne jedoch daraus beim Verdunsten in deutlichen Krystallen anzuschiessen.

Octochlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$

entsteht beim Erhitzen von etwas überschüssig genommenem Antimonpentachlorid mit Phenanthren oder niedrigeren Chlorirungsstufen desselben unter Verschluss und auf 180—200°. Diese Temperatur darf nicht überschritten werden, weil sonst leicht theilweise Spaltung eintritt. Die deutlich krystallinische Reactionsmasse ist selbst nach dem Auskochen mit Salzsäure noch sehr dunkel gefärbt, wird jedoch beim längerem Sieden mit Eisessig unter bedeutend lichterer Farbe gelöst, indem dunkle, schmierige Nebenprodukte zurückbleiben. Wasser fällt

aus der Eisessiglösung lichtgelbe Flocken, welche sich durch Sublimation völlig reinigen lassen.

Ihre Analyse führt zur Formel des Octochlorphenanthrens $C_{14}H_2Cl_8$.

Der Octochlorkörper krystallisirt aus seinen Lösungen in nur wenig deutlichen, körnigen Bildungen, sublimirt dagegen in einzeln stehenden, etwas gelblichen Nadeln, welche bei 270—280° schmelzen. Von Alkohol und Aether wird das Octochlorphenanthren kaum, von Eisessig nur in der Wärme, von Benzol und Toluol dagegen leicht gelöst.

Heptachlorphenanthren $C_{14}H_3Cl_7$ habe ich nicht erhalten können; ebenso wenig ein Enneachlorphenanthren, $C_{14}HCl_9$. Erhitzt man nämlich Octochlorphenanthren mit fünffach Chlorantimon, wenn auch nur wenig über die Entstehungstemperatur des ersteren, so lassen sich schon da, neben noch grossen Mengen der ursprünglichen Substanz, deutliche, lange, dünne Nadeln vom Schmelzp. 223° wahrnehmen, die nichts weiter als Perchlorbenzol sind.

Das Auftreten von Perchlorbenzol neben unzersetztem Octochlorphenanthren konnte ich in wiederholten Fällen bei Temperaturen zwischen 200 und 270° beobachten und erst um 270—280° ist die Spaltung des Phenanthrenmoleküls in der von Ruoff beschriebenen Weise eine vollständige. Es scheint demnach der Uebergang des achtfach gechlorten Phenanthren in Perchlorbenzol unvermittelt, d. h. ohne vorherige Bildung eines Ennea- oder Perchlorphenanthrens stattzufinden.

Einige weitere die Spaltung des Phenanthrens berührende Verhältnisse sollen später bei Anlass einer anderen Untersuchung besprochen werden.

Bromderivate des Phenanthrens.

Von Hayduk [1]) werden ein Mono-, Di- und Tribromphenanthren sowie ein Phenanthrendibromid beschrieben. Er hat das letztere beim Vermischen einer Brom- und Phenanthrenlösung in Schwefelkohlenstoff erhalten und als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der drei erstgenannten Derivate benützt.

Dient bei der Bromirung des Phenanthrens nicht Schwefelkohlenstoff, sondern ein anderes Lösungsmittel, so verläuft auch die Reaction nicht in derselben Weise. Dies gilt namentlich bei Lösungen des Phenanthrens in Aether. Derartige Lösungen zeigen auf Zusatz von 4 Mol. Brom in der Kälte zunächst wenigstens ersichtlich gar keine Reaction. Erst nach 1—2stündigem Stehen beginnt eine allmälig zunehmende Bromwasserstoffentwicklung und nach weiteren 20—24 Stunden ist die ganze Flüssigkeit von kleinen, zarten Nadeln durchsetzt.

Ann. Chem. Pharm. 167. 177.

Aus der Reactionsmasse konnte ich drei in ihren Eigenschaften verschiedene Körper isoliren:

1) Die direct ausgeschiedenen Krystallnadeln,

2) wohl ausgebildete Tafeln, welche beim Eindunsten der ätherischen Mutterlaugen auskrystallisiren,

3) nicht krystallisirbare Substanzen, die beim völligen Verjagen des Aethers aus den Mutterlaugen zurückbleiben.

Die beiden ersteren Produkte erwiesen sich als

Dibromphenanthrene $C_{14} H_8 Br_2$.

1) Die in der roth gefärbten ätherischen Lösung suspendirt gewesenen Krystallnadeln zeigen, nach dem Abfiltriren und Absaugen von den Mutterlaugen, einen noch deutlichen Stich ins Rothgelbe, werden jedoch durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol farblos und in schönen, langen Spiessen erhalten.

Diese waren, wie die Analyse bewies, ein reines Dibromphenanthren.

Der Dibromkörper schmilzt bei 146—148°, sintert jedoch schon etwas früher; wieder erstarrt und geschmolzen zeigt er unverändert denselben Schmelzpunkt. Er sublimirt wenig oberhalb des Schmelzpunktes, wobei zu Büscheln vereinigte, jedoch etwas gelbliche Nadeln anfliegen, welche nur schwer wieder farblos zu erhalten sind. In Alkohol, Benzol und den meisten Lösungsmitteln ist der Dibromkörper leicht löslich; er krystallisirt durchweg leicht aus den Lösungen.

2) Die bei der Darstellung des eben beschriebenen Dibromphenanthrens erhaltenen ätherischen Mutterlaugen liefern beim Einengen auf etwa ihr halbes Volumen eine weitere, reichliche Krystallisation, welche neben leichten, kleinen Nadeln auch zahlreiche, schwerere Tafeln aufweist. Erstere Krystalle lassen sich von den Tafeln leicht abschlämmen und so rein erhalten; sie schmelzen bei 146—148° und sind durchaus identisch mit dem eben vorhin beschriebenen Dibromphenanthren.

Die Tafeln wurden aus Aether oder Benzol mehrmals umkrystallisirt, dann der Analyse unterworfen, welche nun das Vorliegen eines neuen Dibromphenanthrens ergab.

Dieser isomere Dibromkörper schmilzt ohne Zersetzung bei 158° zu einer wasserklaren Flüssigkeit, sublimirt aber auch beim stärkeren Erhitzen nicht. Er löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht auf und schiesst aus denselben namentlich aber aus Benzol schön krystallisirt an.

Durch concentrirte alkoholische Kalilauge werden die beiden isomeren Dibromphenanthrene [1]) auch beilangem Kochen nicht angegriffen.

[1]) Da schon Hayduk zwei andere isomere Dibromphenanthrene erhalten hat, so würden gegenwärtig im Ganzen nicht weniger als vier solcher Isomere vorliegen, nämlich:

3) Die unkrystallisirbaren Substanzen, welche aus den letzten Mutterlaugen vom Dibromphenanthren nach völligem Verjagen des Aethers zurückbleiben, scheinen der Hauptsache nach Monobromphenanthren zu sein. Ich erhielt aus der wenig einladenden Masse durch vorsichtiges wiederholtes Extrahiren mit Aether kleine, ölige Tröpfchen, welche mit dem von Hayduk beschriebenen Monobromderivate identisch sein dürften.

Tribromphenanthren $C_{14}H_7Br_3$

ist von Hayduk durch Bromiren des Dibromphenanthrens dargestellt und in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erlangt worden.

Das gleiche Produkt habe ich auch direct aus Phenanthren durch Erhitzen mit der berechneten Brommenge auf 130—140° erhalten.

Die Reactionsmasse wurde nach dem Auskochen mit Natronlauge aus heissem Eisessig oder Benzol umkrystallisirt und durch Sublimation weiter gereinigt.

So gewonnenes Präparat hatte alle Eigenschaften des Hayduk'schen Tribromphenanthrens; der Schmelzpunkt lag bei 125—126°. Auch lieferte die Analyse genau die zur Formel $C_{14}H_7Br_3$ passenden Werthe.

Tetrabromphenanthren $C_{14}H_6Br_4$

entsteht, wenn Phenanthren mit der berechneten Brommenge auf 200—210° erhitzt wird. Nach ca. 12 Stunden ist die Einwirkung beendet; der Röhreninhalt bildet eine graubraune, deutlich krystallinische Substanz, welche mit Natronlauge ausgekocht und dann in Benzol gelöst wurde. Setzt man zu der dunkelbraunen Benzollösung überschüssigen Alkohol, so fällt das weisse Tetrabromphenanthren in lichtgelben Flocken heraus, während schmierige Nebenprodukte gelöst

---

a) Das von Hayduk in seiner Abhandlung S. 182 erwähnte „gelblich weisse Pulver" mit dem Schmelzpunkt 202°.

b) Das von ihm aus Monobromphenanthren dargestellte und in weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 110° erhaltene Dibromphenanthren.

c) Die soeben beschriebenen Nadeln vom Schmelzpunkt 146—148°.

d) Die ebenfalls vorhin beschriebenen Tafeln vom Schmelzpunkt 158°.

In wiefern diese hier aufgeführten Unterschiede begründet sind, müssen eingehendere Untersuchungen lehren. Es liegt nahe, die Identität mindestens der beiden in Nadeln krystallisirenden Verbindungen anzunehmen, denn Hayduk sagt von seinem bei 110° schmelzenden Präparat selbst (S. 183 seiner Abhandlung):

„Der Schmelzpunkt konnte wegen allmäligen Erweichens der Krystalle nicht genau beobachtet werden, er lag bei ungefähr 110°. Der Brombestimmung zufolge war dies Produkt Dibromphenanthren, dem noch etwas der Monobromverbindung beigemengt war."

Eine solche Beimischung von Monobromphenanthren könnte nun gar wohl den Schmelzpunkt des Bromderivates von 146 auf 110° herabgedrückt haben.

bleiben. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig und schliesslich Sublimation ist die Tetrabromverbindung leicht rein zu erhalten.

Ihre Analyse lieferte genau zutreffende Werthe.

Tetrabromphenanthren bildet kleine, körnige, wenig deutliche Krystalle oder wenn sublimirt, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die sich federbartartig gereiht ansetzen, ihr Schmelzpunkt liegt bei 183—185°. In Alkohol und Aether ist die Tetrabromverbindung beinahe unlöslich, in kaltem Eisessig wenig, in heissem ziemlich leicht löslich und ebenso in Benzol und Toluol.

Hexabromphenanthren $C_{14}H_4Br_6$

wurde durch Erhitzen von Phenanthren mit der berechneten Brommenge unter Zugabe von Jod (1 Mol.) auf 280° dargestellt. Die Verarbeitung der Reactionsmasse geschah wie beim Tetrabromphenanthren.

Das schliesslich durch Sublimation völlig gereinigte Präparat erwies sich durch die Analyse als ein sechsfach gebromtes Phenanthren.

Sublimirt, bildet dieses Phenanthrenderivat schöne, schneeweisse Nadeln, die sich zu Drusen oder federbartartig vereinigt ansetzen; aus Lösungsmitteln erhielt ich stets nur kleine, undeutliche Krystalle. Die Hexabromverbindung schmilzt bei 245°, ist in kaltem Alkohol und Aether fast ganz unlöslich, dagegen löst sie sich in Eisessig, Benzol oder Toluol und zwar relativ leicht in der Wärme.

Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$

entsteht, wenn Phenanthren oder niedrigere Bromderivate desselben mit überschüssigem und stark jodhaltigem Brom auf 360° und darüber erhitzt werden. Es bedarf einer 50—60stündigen Einwirkung, bevor in den Einschmelzröhren kein weiterer Druck mehr auftritt. Die Reinigung des dunkelbraun gefärbten, krystallinischen Röhreninhaltes ist, wegen der grossen Menge von zähen Nebenprodukten, sehr schwierig. Nur durch sehr oft wiederholtes, partielles Ausfällen einer benzolischen Lösung mit viel Alkohol gelangt man schliesslich, unter grossen Verlusten an Substanz, zu einem Produkt, das sich sublimiren lässt und in dieser Weise völlig gereinigt werden kann. Seine Analyse ergab das Vorliegen eines Heptabromphenanthrens.

Das sublimirte Heptabromphenthren bildet kleine, vereinzelt angesetzte, gelbliche Nadeln; aus Lösungen erhält man es in wenig deutlichen, körnig krystallinischen Aggregaten von bedeutender Härte. Der Schmelzpunkt liegt über 270°.

Ein Octobromphenanthren darzustellen oder das Phenanthrenmolekül wie durch Chlor so auch durch Brom zu spalten, ist mir nicht gelungen; selbst bei Temperaturen über 400° und bei Anwendung von sehr viel überschüssigem Brom (20 Mol.) blieb das Heptabromphenanthren völlig intact. Indessen ist trotzdem wahrscheinlich, dass bei

Anwendung von Bromaluminium enthaltendem Brom nach dem kürzlich von Gustavson [1]) angegebenen Verfahren, die Octoverbindung und vielleicht selbst die Perbromverbindung zu erlangen sein wird. Leider habe ich diese Methode nicht mehr erproben können.

Résumé. Die Ergebnisse meiner Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenanthren sind kurz gefasst, die folgenden:

Chlor in Lösungen des Phenanthrens in Eisessig geleitet, lässt das gut krystallisirte Dichlorphenanthrentetrachlorid, $C_{14} H_8 Cl_2 . Cl_4$, hervorgehen; strömt Chlor direct über trockenes Phenanthren, so entstehen nicht krystallisirende, zähe Massen.

Antimonpentachlorid giebt in der Kälte Tetrachlorphenanthren $C_{14} H_6 Cl_4$, im geschlossenen Rohr bei 120 — 140° Hexachlorphenanthren $C_{14} H_4 Cl_6$, bei 180 — 200° Octochlorphenanthren $C_{14} H_2 Cl_8$.

Von 210° an zerfällt das Octochlorphenanthren durch überschüssiges Antimonpentachlorid in Perchlormethan und Perchlorbenzol. Enneachlorphenanthren war somit nicht zu erhalten und ferner desgleichen nicht ein tri-, penta- oder hexachlorirtes Phenanthren.

Brom und Phenanthren in ätherischer Lösung lieferten zwei isomere Dibromphenanthrene, $C_{14} H_8 Br_2$ und daneben Monobromphenanthren. Die Wechselwirkung der unverdünnten Substanzen im Einschmelzrohr ergab bei 160—180° Tribromphenanthren $C_{14} H_7 Br_3$, bei 200—210° Tetrabromphenanthren, $C_{14} H_6 Br_4$, bei 280° in Gegenwart von Jod Hexabromphenanthren $C_{14} H_4 Br_6$ und c. p. bei 360° Heptabromphenanthren $C_{14} H_3 Br_7$.

Eine weitere Bromirung des Phenanthrens oder die Spaltung seines Moleküls durch Brom war nicht zu erzielen.

---

33. Theodor Diehl: Beiträge zur Kenntniss der Derivate des Anthracens.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz und Weith.)

(Eingegangen am 21. Oct. 1877; verl. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die Halogen- und namentlich die höheren Halogenderivate des Anthracens, sowie diejenigen seiner wichtigeren Abkömmlinge sind bemerkenswerther Weise bis jetzt nur wenig untersucht worden, obwohl ihre Kenntniss auch in technischer Beziehung von Interesse sein dürfte.

Ich habe daher, auf Veranlassung der Herren Merz und Weith, unternommen, die höheren Chlor- und Bromderivate des

[1]) Diese Berichte X, 971 und 1101.

Anthracens und Anthrachinons darzustellen, dann die Ueberführung der Letzteren in Oxyanthrachinon zu studiren und schliesslich das Alizarin auf sein Verhalten gegen Chlor und Brom zu untersuchen.

Die erhaltenen Resultate sind in der vorliegenden Arbeit mitgetheilt.

Chlorderivate des Anthracens.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen diente wiederholt aus Benzol umkrystallisirtes und dann sublimirtes Anthracen vom Schmelzpunkt 213°.

Dichloranthracentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_2Cl_4$.

Ich behandelte Anthracen zunächst in der Kälte mit einem kräftigen Chlorstrom, so lange das Entweichen von Salzsäuredämpfen noch eine Einwirkung constatiren liess; alsdann wurde das Einleiten von Chlor im Oelbad fortgesetzt und die Temperatur bis auf 230° gesteigert.

Die Operation wurde unterbrochen, sobald nur noch Chlorgas entwich; die Reactionsmasse war dunkel gefärbt und glasartig. In Benzol, Toluol oder Aether löste sie sich leicht mit braunrother Farbe; geringer war die Löslichkeit in Alkohol und Eisessig.

Die Reinigung dieses Produkts gelingt nur schwierig und erst nach 6- bis 7-maligem Lösen in siedendem Eisessig und Fällen der Lösung mit Wasser erhielt ich hellgelbe Flocken. — Zu der gleichen Substanz gelangte ich rascher bei zuvorigem Entfärben der Lösungen in Benzol oder Toluol mit Thierkohle. Hier schieden sich übrigens hellgelbe, mikroskopische Krystallkörner aus.

Der so erhaltene Körper lässt sich nicht sublimiren; er schmilzt bei 141 — 145° unter Zersetzung. Seine Analyse ergab die Formel $C_{14}H_8Cl_6$.

Wie auch schon die geringe Beständigkeit der Verbindung voraussehen liess, lag demnach ein Additionsprodukt vor. Ob demselben nun die Formel

$$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4 \text{ oder } C_{14}H_6Cl_4 . Cl_2$$

zukommt, war nach der Analyse allein nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden, da der Chlor- und Kohlenstoffgehalt dieser beiden Substanzen zu wenig auseinanderliegt.

Das von mir erlangte Chlorprodukt wurde unter solchen Verhältnissen mit alkoholischem Kali behandelt; schon bei längerem Stehen färbte sich die Lösung dunkel; nach kurzem Erhitzen und Abdestilliren des Alkohol blieb eine Substanz zurück, die, gereinigt und aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 220° zeigte, also das von Graebe und Liebermann beschriebene Tetrachloranthracen war.

Mein Additionsprodukt war somit Dichloranthracentetrachlorid. Das Auftreten einer solchen Verbindung ist übrigens bereits von Graebe und Liebermann vermuthet worden, doch haben sie dieselbe nicht isolirt.

Hexachloranthracen $C_{14} H_4 Cl_6$.

Zuerst versuchte ich abermals die Einwirkung von Chlorgas auf Anthracen im Oelbade und zwar bei 260°; doch erwies sich das erhaltene Produkt als im Wesentlichen verkohlt; die gewöhnlichen Solventien gaben meist dunkel gefärbte Lösungen, aus denen sich kein hinlänglich charakterisirter Körper isoliren liess.

Der Sublimation unterworfen, lieferte die schwarzbraune Reactionsmasse bei sehr hoher Temperatur neben viel Kohle geringe Mengen gelb gefärbter Nadeln; der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 320 und 330°.

Ich stand daher von weiteren Versuchen in dieser Richtung ab, und versuchte durch Einwirkung von Perchlorantimon auf Dichloranthracentetrachlorid weitere Wasserstoffatome durch Chlor zu ersetzen.

Die Reaction ist in der That eine äusserst heftige und mit bedeutender Erwärmung der Masse verbunden, welche dabei schwarz und teigig wird. Ich erhitzte alsdann im Oelbad noch einige Zeit auf 180—200° und unterbrach die Operation, sobald lange, gelbe Nadeln in den Hals der Retorte sublimirten. Durch Auskochen mit Salzsäure wurden sämmtliche Antimonverbindungen entfernt und der Rückstand der Sublimation unterworfen. — Es resultirten so die gleichen Nadeln wie oben; sie blieben nach mehrmaliger Sublimation immer noch gelb gefärbt und schmolzen unzersetzt bei 320—330°.

Ihre Analyse zeigte das Vorliegen eines Hexachloranthracens $C_{14} H_4 Cl_6$.

Die Ausbeute an Hexachloranthracen ist übrigens nur gering. Ich habe dasselbe ausgiebiger zu erlangen versucht, indem ich Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid zusammen mit Chlorjod im geschlossenen Rohre auf 250° erhitzte. Die Masse wurde bei längerer Einwirkung krystallinisch, im oberen Theil der Röhre zeigten sich hellgelbe Nadeln.

Nach beendigter Reaction stellte der Röhreninhalt eine braune Masse dar, die ich zur Entfernung des Jods mit Kalilauge auskochte. Alkohol, Aether und Eisessig entzogen dem jodfreien Rückstand kaum merkliche Mengen einer Substanz; dagegen gaben Benzol, Toluol, Chloroform und Nitrobenzol braunrothe Lösungen. Durch wiederholtes Lösen in Toluol mit Alkohol erhielt ich schliesslich hellgelbe Flocken, die ohne merkliche Verkohlung sublimirten.

Leichter und rascher gelingt die Reinigung beim Versetzen einer Lösung in heissem Benzol mit Bleiacetat und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei war die Lösung hellgelb und lieferte beim Eindampfen kleine, ungemein leichte, mikroskopische Nadeln von schwach gelber Farbe, die ihrem ganzen Verhalten nach Hexachloranthracen waren.

Eine Chlorbestimmung bestätigt dies.

Ich liess nun auch Antimonpentachlorid schliesslich unter Druck auf Anthracen einwirken. Die Einwirkung ist in der Kälte schon sehr heftig; nachdem die erste Reaction vorbei war, wurde die dunkle Masse im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 200° erhitzt; nach ein- bis zweitägigem Erhitzen war die Operation in der Regel beendet.

Die zuvor mit Salzsäure ausgekochte Masse gab bei der Sublimation hellgelbe Nadeln offenbar von Hexachloranthracen, was auch durch eine Ermittlung ihres Chlorgehalts bestätigt wurde.

Das in solcher Weise gewonnene Hexachloranthracen ist ein sehr beständiger Körper; es schmilzt unzersetzt bei 320—330°, sublimirt übrigens beim langsamen Erhitzen auch schon unterhalb dieser Temperatur. In Alkohol, Aether, Eisessig und kaltem Benzol ist es unlöslich; leichter löslich in heissem Benzol, Toluol und Chloroform, am leichtesten in Nitrobenzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Alkoholisches Kali greift es auch bei längerem Kochen nicht an; ebenso beständig zeigt es sich gegen Salpetersäure. Von Schwefelsäure wird es mit hellgelber Farbe gelöst, doch färbt sich die Lösung bei längerem Kochen dunkel.

Ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure führt das Hexachloranthracen über in Tetrachloranthrachinon. (Siehe weiter unten).

Heptachloranthracen $C_{14} H_3 Cl_7$.

Wird Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid zusammen mit fünffach Chlorantimon unter Verschluss längere Zeit auf 260° erhitzt, so erhält man eine schwarze, von Krystallen durchzogene Masse. sie wurde mit Salzsäure ausgekocht und der Sublimation unterworfen; erst bei ziemlich hoher Temperatur gelang es, den entstandenen Körper zu verflüchtigen; ich erhielt hellgelbe Nadeln, so wie sie sich bereits im Rohr gebildet hatten.

Ein anderer Theil des Röhreninhalts wurde nach Entfernung der Antimonverbindungen mit heissem Toluol oder Chloroform ausgelaugt, und die braune Lösung durch Alkohol gefällt; nach 4 bis 5 maligem Wiederholen dieser Operation war der Körper rein und sublimirte ohne jegliches Residuum.

Es erwies sich durch die Analyse als ein Heptachloranthracen $C_{14} H_3 Cl_7$.

Die Heptachlorverbindung ist dem vorhin beschriebenen Hexachloranthracen ziemlich ähnlich; sie sublimirt unzersetzt ebenfalls in kleinen, gelben Nadeln, die jedoch etwas tiefer gefärbt erscheinen; ihr Schmelzpunkt liegt über 350°. In Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist das Heptachloranthracen unlöslich; heisses Toluol oder Chloroform nehmen ziemliche Mengen davon auf. Am grössten ist die Löslichkeit in Nitrobenzol oder Ligroïn. Schwefelsäure löst es mit grünlich-gelber Farbe auf; beim Kochen bleibt diese Lösung unverändert.

Rauchende Salpetersäure wirkt nur schwierig auf Heptachloranthracen ein; bei der nach der Carius'schen Methode ausgeführten Chlorbestimmung war eine Temperatur von reichlich 300° nothwendig, um eine völlige Zersetzung zu bewirken.

Octochloranthracen $C_{14} H_2 Cl_8$.

Anthracen oder eines der bisher beschriebenen Chlorderivate wurde mit Fünffach-Chlorantimon längere Zeit auf 275—280° erhitzt. Der Röhreninhalt war durch theilweise Verkohlung dunkel gefärbt.

Da vielleicht schon eine Spaltung stattgefunden hatte, destillirte ich das Rohprodukt mit verdünnter Salzsäure; es gelang mir in der That mittelst der Isocyanür-Reaction im Destillat Perchlormethan nachzuweisen. Den Rückstand extrahirte ich mit heissem Benzol; hiebei ging ein Körper in Lösung, der umkrystallisirt und sublimirt den Schmelzpunkt 223° zeigte, also Perchlorbenzol war.

Der grössere Theil des Röhreninhaltes war vom Benzol nicht gelöst worden; ich unterwarf denselben direct der Sublimation, wusch die angeflogenen, federartigen Krystalle mit heissem Benzol ab und sublimirte dann nochmals. Die Analyse der so gereinigten Substanz bewies das Vorliegen einer Octochloranthracen $C_{14} H_4 Cl_8$.

Octochloranthracen ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur Nitrobenzol, Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff nehmen merkliche Mengen davon auf; aus keinen dieser Medien konnte ich indessen beim Eindampfen Krystalle erhalten. Der Chlorkörper schmilzt noch nicht bei 350°.

Ich versuchte nun noch durch Erhitzen von Hexachloranthracen oder Octochloranthracen mit Perchlorantimon auf 280—290° weitere Chlorderivate darzustellen, also eventuell zu einem Perchloranthracen zu gelangen, allein ich erhielt unter solchen Verhältnissen niemals ein Chlorderivat des Anthracens, sondern nur Perchlorbenzol, ferner Perchlormethan und Kohle, wie übrigens schon Ruoff angegeben hat.

Bromderivate des Anthracens.

Der Wasserstoff des Anthracens wird wie durch Chlor, so auch durch Brom schrittweise substituirt. Die bis jetzt bekannten Bromabkömmlinge des Anthracens reichen blos bis zum Pentakörper.

Auf dem von mir betretenen Wege war die Substitution bis zum Octobromanthracen durchzuführen.

Hexabromanthracen $C_{14}H_4Br_6$.

Wird eine Mischung von Dibromanthracen mit etwas Jod im Oelbad erhitzt und langsam mit Brom versetzt, so erfolgt eine äusserst heftige Reaction, weshalb am Rückflusskühler operirt werden muss.

Ich liess solange Brom zur Mischung tropfen als noch Bromwasserstoffdämpfe auftraten; die Temperatur des Oelbades wurde während der Reaction auf 120° erhalten. Innerhalb 12 Stunden war die Reaction beendigt und hatte sich eine braune, ungeschmolzene und zum Theil krystallinische Masse gebildet. Ueberschüssiges Brom und Jod wurden durch Kochen mit Lauge entfernt und der braungelbe Rückstand wiederholt aus Chloroform und aus Toluol umkrystallisirt. Die hiebei erhaltenen blassgelben Krystallschüppchen erwiesen sich bei der Analyse als ein Hexabromanthracen: $C_{14}H_4Br_6$.

Der Hexabromkörper ist unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter löslich in heissem Benzol, in Toluol oder Chloroform. Er schmilzt unzersetzt zwischen 310 und 320°, und sublimirt in hellgelben, ungemein leichten Flocken. Von alkoholischem Kali, ebenso von rauchender Salpetersäure wird er nicht angegriffen. Schwefelsäure löst ihn beim Erwärmen mit gelber Farbe auf; aus dieser Lösung scheidet jedoch nach längerem Kochen Wasser immer noch unverändertes Hexabromanthracen aus. Mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure lässt sich das Hexabromanthracen leicht überführen in ein Tetrabromanthrachinon. (Siehe weiter unten).

Mit dem von Hammerschlag vor Kurzem auf andere Weise erhaltenen Hexabromanthracen, ist meine Substanz allem Anschein nach nur isomer.

Heptabromanthracen $C_{14}H_3Br_7$.

Dibromanthracen wurde mit Brom und Jod im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 200° erhitzt. Die Reactionsmasse war hellgelb und krystallisch. Durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad und Auskochen mit Kalilauge befreite ich den Röhreninhalt von Brom und Jod und erhielt ein gelbes Pulver, das bei der Sublimation schöne, starb gelb gefärbte Nadeln lieferte. Dieselben wurden aus Chloroform umkrystallisirt, abermals sublimirt und hatten nun die Zusammensetzung des Heptabromanthracens.

Die Heptabromverbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich, in Toluol nur wenig löslich; die geeignetsten Lösungsmittel sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Heptabromanthracen schmilzt noch nicht bei 350°; es sublimirt ohne Verkohlung in leichten, büschelförmig vereinigten Nadeln. Von

den gewöhnlichen Agentien wird es nicht angegriffen. Die Ueberführung in Pentabromanthrachinon gelingt nur sehr schwierig.

Mit Bromjod konnte das Heptabromanthracen Tage lang auf 300° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Durch 8tägiges Erhitzen auf über 360° gelang es dagegen noch ein weiteres Bromatom einzuführen und wenigstens etwas

Octobromanthracen $C_{14}H_2Br_8$

zu erhalten.

Der Röhreninhalt war nach der erwänten Zeit schwarz und dickflüssig geworden; er wurde vom Brom und Jod befreit und dann mit siedendem Chloroform extrahirt. Hierbei löste sich das noch intacte Heptabromanthracen zuerst auf, während eine schwarze, zum Theil krystallinische Substanz zurückblieb. Dieser Rückstand löste sich in heissem Nitrobenzol, Anilin und Ligroin mit dunkelbrauner Farbe und wurde beim Erkalten nicht krystallisirt, sondern nur als Pulver wieder ausgeschieden.

Ich unterwarf das Pulver der Sublimation und erhielt dabei dunkelgelbe Nadeln, welche auch nach mehrmaligem Umsublimiren nicht heller wurden.

Ihre Analyse führte zur Formel: $C_{14}H_2Br_8$.

Das Octrobromanthracen ist durch geringe Löslichkeit ausgezeichnet, es wird selbst von kochendem Nitrobenzol und Anilin nur spärlich aufgenommen.

Eine höhere Bromirung der Octoverbindung oder auch Spaltung ihres Moleküls war bei Temperaturen selbst zwischen 400—500° nicht zu erzielen.

Ich wende mich nun zu den Halogenderivaten des Anthrachinons und beginne mit den

Chlorderivaten des Anthrachinons.

Bekannt war bis jetzt nur das von Graebe und Liebermann[1]) durch Oxydation von Tetrachloranthracen dargestellte Bichloranthrachinon $C_{14}H_6Cl_2O_2$.

Ich habe dasselbe als Ausgangsmaterial für weitere Versuche benutzt und es in grösseren Mengen wie folgt dargestellt.

Anthrachinon wurde mit der berechneten Menge Antimonpentachlorid übergossen; in der Kälte fand keine merkliche Einwirkung statt, wohl aber als ich die Mischung unter Verschluss im Wasserbad erhitze. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein starker Druck und entwichen Ströme von Salzsäure.

Nach vollendeter Einwirkung kochte ich den Röhreninhalt mit Salzsäure aus, und reinigte ihn durch Umkrystallisiren aus Benzol-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. 289.

Alkohol. Die hiebei erhaltenen gelben Nadeln wurden umsublimirt und dann der Analyse unterworfen, welche die für ein Dichloranthrachinon $C_{14}H_6Cl_2O_2$ verlangten Werthe ergab.

In seinen Eigenschaften stimmte mein Dichloranthrachinon mit den von Graebe und Liebermann gemachten Angaben überein.

Trichloranthrachinon $C_{14}H_5Cl_3O_2$.

Erhitzt man Anthrachinon mit Fünffach-Chlorantimon im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 180°, so bildet sich eine dunkel gefärbte Reactionsmasse, die beim Auskochen mit Salzsäure in ein gelbes Pulver übergeht. Nach mehrfachem Umkrystallisiren wurde der Körper der Analyse unterzogen und dabei als ein Trichloranthrachinon, $C_{14}H_5Cl_3O_2$, erkannt.

Dieses Chlorderidat des Anthrachinons schmilzt bei 284—290° und sublimirt bei höherer Temperatur unter starker Verkohlung in gelben Nadeln. Es ist löslich in Eisessig, Chloroform und Toluol; siedendes Benzol nimmt nur geringe Mengen auf.

Mit Aetznatron eingedampft und längere Zeit auf 200° erhitzt, liefert die Trichlorverbindung eine dunkle Masse, welche sich mit rother Farbe in Wasser löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen Körper, welcher die characteristischen Eigenschaften des Purpurins zeigt.

Tetrachloranthrachinon $C_{14}H_4Cl_4O_2$

entsteht aus der Dichlorverbindung bei längerem Erhitzen mit ihrem 6fachen Gewicht an Antimonpentachlorid auf 200—220°. Der Röhreninhalt zeigte schon Spuren von Verkohlung. — Er wurde mit siedendem Eisessig extrahirt und das gebildete Tetrachloranthrachinon durch fractionirte Krystallisation vom noch unangegriffenen leichter löslichem Trichloranthrachinon getrennt. Durch schliessliche Sublimation erhielt ich das Tetrachloranthrachinon in gelben, federbuschartig vereinigten Nadeln, deren Analyse der Formel $C_{14}H_4Cl_4O_2$ genau entsprechende Werthe lieferte.

Das vierfach gechlorte Anthrachinon schmilzt unzersetzt bei 320 bis 330°, sublimirt jedoch nur unter starker Verkohlung. In Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff und in siedendem Eisessig ist es leicht löslich. Von heissem alkoholischem Kali oder von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Ein mit dem eben geschilderten Chlorkörper identisches Tetrachlorchinon entsteht beim Kochen des Hexachloranthracens mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure.

$$C_{14}H_4Cl_6 + O_2 = C_{14}H_4Cl_4O_2 + Cl_2$$

Durch Sublimation ist das so entstandene Chloranthrachinon leicht zu reinigen.

Pentachloranthrachinon, $C_{14}H_3Cl_5O_2$

erhielt ich aus Dichloranthrachinon durch Erhitzen mit 7 bis 8 Theilen Antimonpentachlorid auf 250°. Der durch Verkohlung dunkelgefärbte Röhreninhalt wird auf bekannte Weise von Antimonverbindungen befreit, zur Entfernung noch vorhandener niederer Chlorirungsstufen mit Eisessig ausgekocht und dann der Sublimation unterworfen. Auch habe ich das Pentachloranthracinon direct aus Anthrachinon dargestellt.

Die Ausbeute ist indessen in beiden Fällen nur sehr gering und gelingt die Darstellung des Pentachloranthrachinons leichter durch Oxydation des Heptachloranthracens.

Wie die analytischen Bestimmungen ergeben, war das direct sowie aus dem Heptachloranthracen erlangte Heptachloranthrachinon die ganz reine Verbindung.

Dies fünffach chlorirte Antrachinon ist ein äusserst beständiger Körper. Es sublimirt ohne zu schmelzen und ist in den gewöhnlichen Solventien unlöslich; nur Nitrobenzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform nehmen merkliche Mengen davon auf.

Sämmtliche Versuche zur Einführung weiterer Chloratome waren ohne Erfolg; es gelang mir nicht das Octochloranthracen zu oxydiren; und ebensowenig war es möglich durch Einwirkung von Perchlorantimon bei höherer Temperatur ein mehr wie oben angeführt chlorirtes Anthrachinon zu erhalten. — Bei 260 bis 270° wird das Molekul des Antrachinons vollständig gespalten, wobei Perchlorbenzol, Perchlormethan und Kohlendioxyd entstehen.

Bekannter wie die Chlor- waren bis jetzt die

Bromderivate des Antrachinons.

Als Ausgangspunkt für meine Untersuchungen diente Bibromanthrachinon, welches ich aus Anthrachinon im Wesentlichen nach dem von Graebe und Liebermann angegebenen Verfahren darstellte. Die Reaction verläuft beinahe theoretisch glatt, wenn ein Theil Anthrachinon mit 1½—2 Theilen Brom und etwas Jod im Rohr auf 160° erhitzt wird; das hiebei entstandene Bibromanthrachinon wurde mit Natronlauge ausgekocht, dann aus Eisessig umkrystallisirt und zeigte nun die bekannten Eigenschaften, sowie den von der Theorie verlangten Bromgehalt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 236,5° (uncorr.)

Tribromanthrachinon $C_{14}H_5Br_3O_2$.

Dibromanthrachinon wird mit abgewogenen Mengen Brom und Jod längere Zeit auf 250° erhitzt. Nach beendigter Einwirkung war der Röhreninhalt fest, krystallinisch und von hellgelber Farbe. Ich

kochte wieder mit Natronlauge aus und löste dann den Rückstand in Eisessig; nach dem Einengen dieser Lösung schieden sich kleine, schuppige Krystalle aus. Die gleiche Substanz erhielt ich auch aus Anthrachinon mit Bromjod bei 275°.

Beide Präparate hatten genau die von der Theorie für das Tribromanthrachinon verlangte Zusammensetzung.

Die Ausbeute an dem Tribromkörper ist eine sehr gute, ob nun von der Dibromverbindung oder unmittelbar vom Anthrachinon selber ausgegangen wird; sie betrug circa 95 Proc. von der theoretischen Menge.

Tribromanthrachinon ist leicht löslich in heissem Benzol und Aether; aus diesen Lösungen wird es durch Alkohol gefällt. Es löst sich ferner mit Leichtigkeit in Toluol, Nitrobenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Es schmilzt unzersetzt bei 186° und sublimirt bei höherer Temperatur in kleinen, schwach gelben Nadeln.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Tribromverbindung in der Wärme mit gelbrother Farbe aufgenommen, indessen durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. In Salpetersäure löst sie sich mit röthlicher Farbe; bei längerem Erhitzen der Lösung entsteht ein in Benzol mit rother Farbe löslicher Nitrokörper.

Tribromanthrachinon ist gegen Brom sehr beständig; es bedarf einer Temperatur von 320° um dasselbe überzuführen in:

Tetrabromanthrachinon $C_{14}H_4Br_4O_2$.

Die Umwandlung ist übrigens von theilweiser Verkohlung begleitet. Das schwarze Reactionsprodukt wurde auf die bekannte Weise gereinigt, zur Entfernung niederer Bromirungsstufen mit Eisessig extrahirt, und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Er lieferte schöne, gelbe Nadeln, die sich in einzelnen Spiessen ansetzten, welche, wie die Analyse zeigte, reines Tetrabromanthrachinon waren.

Die Ausbeute an Tetrabromverbindung bei der eben beschriebenen Darstellungsmethode ist in Folge starker Verkohlung eine sehr mangelhafte, und betrug nie mehr als 10 pCt. Grössere Mengen stellt man daher zweckmässiger durch Oxydation von Hexabromanthracen dar; 4—5stündiges Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure genügt, um dasselbe in der gewünschten Weise zu oxydiren.

Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab den erwarteten Bromgehalt, auch stimmten alle Eigenschaften des Präparats überein mit denjenigen des Tetrabromkörpers aus dem Tribromanthrachinon.

Tetrabromanthrachinon ist leicht löslich in Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol; aus den drei ersteren Flüssigkeiten schiesst es leicht in gelben Schuppen an. Der Schmelzpunkt liegt bei 295—300°.

Pentabromanthrachinon $C_{14}H_3Br_5O_2$.

Es war nach dem früher Gesagten zu erwarten, dass dieser Körper auf directem Wege sich nur schwierig bilden werde. Dies ist auch in der That der Fall. Aus Anthrachinon sowohl, als aus den niederen Bromirungsstufen bekam ich beim Erhitzen mit Bromjod im Rohr auf 350° eine fast ganz verkohlte Masse. Ich kochte dieselbe mit Toluol aus und sublimirte den Rückstand. Hierbei wurden in geringer Menge gelbe, ungemein leichte Nadeln erhalten.

Ihre Analyse liess sie als ein Pentabromanthrachinon, $C_{14}H_3Br_5O_2$ erkennen.

Viel besser ist die Ausbeute an Pentabromanthrachinon bei der Oxydation des Heptabromanthracens, doch bedarf es mindestens eines zwölfstündigen Erhitzens mit dem üblichen Oxydationsgemisch um die Umwandlung zu bewerkstelligen. Das so erlangte Produkt war durchaus identisch mit dem direct aus Anthrachinon dargestellten Pentabromkörper.

Pentabromanthrachinon löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, nur sehr wenig in siedendem Toluol. Es sublimirt schwer ohne vorheriges Schmelzen.

Die Darstellung noch höher substituirter Bromderivate gelang mir auf keine Weise; bei directer Einwirkung von Bromjod erhielt ich als Endprodukt stets Pentabromanthrachinon gemengt mit mehr oder weniger Kohle je nach der Dauer der Einwirkung und dem Grad der Erhitzung.

---

34. Theodor Diehl: Zur Kenntniss der Oxyanthrachinone.

(Dissertation, Zürich 1877.)
(Aus d. Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz u. W. Weith.)
(Eingegangen am 21. October 1877; verl. i. d. Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Im Anschluss an die von mir geschilderten Halogenderivate des Anthrachinons sei einiger Versuche gedacht, welche ich mit den neu entdeckten Bromabkömmlingen dieses Körpers unternommen habe, um die ihnen entsprechenden Hydroxylkörper darzustellen.

Verhalten des Tribromanthrachinons gegen schmelzende Alkalien.

Da über die relative Stellung der Bromatome im Tribromanthrachinon nichts bekannt war, so ist auch a priori nicht zu entscheiden, welches der bekannten oder theoretisch möglichen Trioxyanthrachinone ihm entspricht bezw. beim Ersetzen der Bromatome durch Hydroxylgruppen erhalten wird.

Eingehender studirt sind bis jetzt 5 isomere Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_5(OH)_3O_2$, nämlich: das Purpurin, Anthra-

purpurin (Isopurpurin), Flavopurpurin, Oxychrysazin und Anthragallol.

Keines dieser Trioxyanthrachinone ist durch directe und gleichzeitige Ersetzung dreier saurer Gruppen durch den Complex (OH) erhalten worden, sondern sie waren alle Produkte der Oxydation von Bioxyanthrachinonen.

Wie nun meine Versuche zeigen, gelingt es leicht, das von mir dargestellte Tribromanthrachinon glatt überzuführen in:

Purpurin $C_{14} H_8 O_5$.

Die Ersetzung des Brom in $C_{14} H_3 Br_3 O_2$ könnte in drei Phasen vor sich gehen:

I. $C_{14} H_5 Br_3 O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14} H_5 Br_2 (OH) Br_2$
II. $C_{14} H_5 Br_2 (OH) O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14} H_5 Br (OH)_2 O_2$
III. $C_{14} H_5 Br (OH)_2 O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14} H_5 (OH)_3 O_2$.

Hiernach würde die Schmelze zuerst Dibromoxyanthrachinon, dann Monobromalizarin und endlich Purpurin liefern.

Diese drei Vorgänge lassen sich in der That verfolgen.

Erhitzt man Tribromanthrachinon langsam mit dem 10fachen Gewicht an Aetznatron und wenig Wasser bis auf etwa 140°, so wird die Masse missfarben, eine Probe löst sich mit braunrother Farbe in Wasser; Salzsäure erzeugt in dieser Lösung eine gelbbraune Fällung. Der Niederschlag enthielt noch Brom und dürfte wahrscheinlich Dibromoxyanthrachinon gewesen sein.

Von 140° an färbt sich die Schmelze immer tiefer; bei 180° zeigte eine Probe noch Bromgehalt; von dem bei dieser Temperatur gebildeten Monobromalizarin wird später die Rede sein.

Ich erhitzte jetzt auf 215—200° und liess die Schmelze während 1½ Stunden bei dieser Temperatur im Luftbad stehen. Die Masse war fest und dunkel geworden und zeigte schönen Metallglanz. Ich löste sie nach dem Erkalten in wenig Wasser, fällte die intensiv rothe Lösung in der Siedehitze mit Salzsäure und krystallisirte den erhaltenen gelblichbraunen Niederschlag aus Alkohol um, wobei tief roth gefärbte Nadeln anschossen.

Die Nadeln habe ich noch wiederholt umkrystallisirt, endlich sublimirt und der Analyse unterworfen. Ihre Ergebnisse führen zur Formel $C_{14} H_8 O_5$, des Trioxyanthrachinons.

Mein Trioxyanthrachinon stimmt in seinen Eigenschaften völlig mit Purpurin überein.

Es ist löslich in kochendem Wasser mit gelbrother Farbe; die Lösungen in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff sind alle mehr oder weniger gelb bis roth gefärbt. In Kali- oder Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak löst es sich mit hochrother Farbe auf. Die Lösungen in Aether, Schwefelsäure und Alkalien

zeigen die charakteristischen Absorptionsbänder. Mit kochendem Baryt und Kalkwasser gibt es einen purpurrothen, unlöslichen Lack. Mit heisser Alaunlösung erhält man eine gelbrothe Lösung, welche die bekannte Fluorescenz zeigt.

Den Schmelzpunkt fand ich nach der Piccard'schen Methode bei 256°, denjenigen der in üblichen Weise erlangten Triacetylverbindung zwischen 195 und 200°.

Die Ausbeute an Purpurin aus dem Tribromanthrachinon war eine recht befriedigende und betrug 75 bis 80 pCt. von der theoretischen Menge.

Ich habe ferner die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribromchinon untersucht. Die Umwandlung ist hier eine völlige schon nach einstündigem Erhitzen im Luftbade auf 200°; die Ausbeute an reinem Purpurin war aber nur wenig mehr denn 60 pCt. des möglichen Betrags.

Der Grund hiervon liegt in einer tiefer gehenden Zersetzung bezw. Umwandlung in ein Oxypurpurin $C_{14}H_8O_6$.

Bei den ersten Versuchen Tribromanthrachinon mit Aetzkali zu verschmelzen, erhielt ich die Temperatur längere Zeit bei 220°; das unter diesen Umständen gewonnene Produkt stimmte jedoch in mehrfacher Beziehung mit dem Purpurin nicht überein. Seine Analyse sprach allerdings noch am ehesten für ein Trioxyanthrachinon, doch war der Kohlenstoff sehr merklich zu niedrig gefunden worden.

Ich glaubte nun zunächst den Körper als ein isomeres Purpurin, als Isopurpurin ansprechen zu müssen, doch zeigte das weitere Studium der Kalischmelzen, dass eine solche Annahme unzulässig sei; der Kohlenstoffgehalt war zu niedrig gefunden worden, weil ein bereits theilweise oxydirtes Purpurin vorlag.

Bei stark überschüssigem Aetzkali beginnt die Oxydation des Purpurins gegen 210°, sie wird bei 240° rasch vollständig. Durch 2stündiges Erhitzen auf je 210, 220, 230 und 240° erhaltene Schmelzproben lösten sich in Wasser die erste noch unverkennbar purpurroth, die letzte braunroth, die andern gaben intermediäre Nüancen. Mit derselben Farbe wie die Schmelzen, selbst von Wasser, wurden die aus ihnen durch Mineralsäuren abgeschiedenen organischen Produkte von Weingeist gelöst.

Ich habe diese Produkte — im trocknen Zustande braune, pulverige Substanzen — durch Aufnahme in Eisessig und Niederschlagen durch Wasser gereinigt, dann getrocknet und analysirt. Sie enthielten um so weniger Kohlenstoff je höher die Temperatur der Schmelze war, nämlich 65.4, 64.4, 64.10 und 62.3 pCt. Kohlenstoff, während ein Oxypurpurin 61.76 pCt. von diesem Element verlangt.

Bei 240° war somit der Hauptsache nach Oxypurpurin entstanden.

Um ganz analysenreines Produkt zu erhalten, habe ich einen Theil des rohen Oxypurpurins in die Acetylverbindung übergeführt, als solche umkrystallisirt und daraus nach Verseifen u. s. w. wieder abgeschieden.

Die Analyse des so gereinigten Präparats ergab nun zweifellos das Vorliegen eines tetrahydroxylirten Anthrachinons $C_{14}H_4(OH)_4O_2$.

Oxypurpurin löst sich in Natron oder Kalilauge mit braunrother Farbe; dieselbe Farbe zeigen die bei Anwendung von Soda oder Ammoniak erhaltenen Lösungen. Durch 12stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 225° wird das Oxypurpurin in eine Acetylverbindung verwandelt, deren Schmelzpunkt über 240° liegt.

Oxypurpurin schmilzt bei 290° noch nicht; es sublimirt bei höherer Temperatur als brauner Anflug. In Alkohol und Wasser ist es kaum löslich; verhältnissmässig leicht dagegen in Eisessig; bei sehr langsamen Abkühlen einer solchen Lösung scheidet es sich in kleinen, braunrothen Warzen aus. Beizen färbt es nur schwach an.

Verhalten des Tetrabromanthrachinons gegen schmelzende Alkalien.

Wird Tetrabromanthrachinon mit der etwa 10fachen Menge an Aetznatron eingedampft, im Luftbade mehrere Stunden lang auf 210° erhitzt, dann im Wasser aufgenommen, so entsteht durch überschüssige Salzsäure ein reichlicher Niederschlag, welcher getrocknet eine dunkelbraune Masse bildet.

Das so erhaltene Produkt war bromfrei; es löste sich in Natronlauge mit braunvioletter Farbe und mit derselben Farbe auch in Ammoniakflüssigkeit und conc. Schwefelsäure. Alkohol oder Eisessig nehmen es mit braunrother Farbe auf; aus letzterem Lösungsmittel erhielt ich kleine, verfilzte, hellbraune Nadeln.

Offenbar dasselbe Produkt entsteht auch beim Verschmelzen des vierfach gebromten Anthrachinons mit Aetzkali; die Ausbeute ist ziemlich dieselbe.

Bei der Analyse des unter Anwendung von Aetznatron und Aetzkali erhaltenen Präparate werden übereinstimmende Werthe erhalten, welche zur Formel, $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$, führen.

Es war somit aus dem Tetrabromanthrachinon ein Trioxyanthrachinon entstanden; von den vier ursprünglich vorhandenen Bromatomen sind nur drei durch Hydroxyl, das vierte durch Wasserstoff substituirt worden. Dieses Trioxyanthrachinon zeigt gar keine färbende Eigenschaften und scheint mit keinem der jetzt bekannten Körper der Formel $C_{14}H_8O_5$ identisch zu sein.

Verhalten des Pentabromanthrachinons gegen schmelzende Alkalien.

Mehrfache Versuche haben gezeigt, dass im Pentabromanthrachinon der Umtausch der Bromatome gegen Hydroxylgruppen nur schwierig und nicht vollständig vor sich geht.

Nach 2½ stündigem Erhitzen mit Aetzkali auf 200° erhielt ich eine dunkle Masse, die sich im Wasser mit brauner Farbe löste und auf Zusatz von Salzsäure einen braun gefärbten Körper in voluminösen Flocken ausschied. Zur Reinigung verwandelte ich denselben in die Acetylverbindung, und verseifte diese dann wieder.

Die Analyse von so erhaltenen Substanzen lieferte Werthe, welche eine Mischung von Tetrabromoxy- und Tribromdioxyanthrachinon annehmen lassen.

Wird die Kalischmelze auf 240—250° erhitzt, so entsteht, soweit die Analysen zweier Präparate beurtheilen lassen, ein Gemenge des Tribromdioxy- mit einem Dibromtrioxyanthrachinon.

Da es mir nicht gelingen wollte, ein einheitliches, mit berechneten Werthen übereinstimmendes Produkt zu gewinnen, stand ich von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung ab.

---

35. Theodor Diehl: Halogenderivate des Alizarins.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz und W. Weith.)

(Eingegangen am 21. Oct. 1877; verl. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Ueber diess Derivate des Alizarins fand ich in der Literatur nur zwei Angaben vor; die erste ist von Stenhouse [1]); er liess Bromwasser auf eine siedend gesättigte Lösung von Alizarin in Alkohol wirken, doch giebt er für den erhaltenen Körper keine bestimmte Formel an.

Die zweite Notiz rührt von Perkin [2]) her und bezieht sich auf ein von ihm dargestellten Monobromalizarin.

Ich zog daher auch das Alizarin in den Kreis meiner Untersuchungen, um so mehr, als es interessant war zu erfahren, ob, und wie der Eintritt saurer Gruppen in das Molekül des Alizarin die färbenden Eigenschaften dieses Körpers ändert.

a. Chlorderivate.

Monochloralizarin $C_{14} H_7 Cl O_4$.

Zur Gewinnung dieses Körpers leitete ich durch eine kalt gesättigte Lösung von Alizarin in Schwefelkohlenstoff, der etwas Jod zugesetzt worden war, einen langsamen Strom von Chlorgas. Um alle Erhitzung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXX, 341.

[2]) Chem. Soc. S. [2]. 12. 401. — Mon. scientif. [3]. 4. 847.

zu vermeiden, wird der Kolben in kaltes Wasser gestellt, auch ist es zweckmässig, ihn mit einem Rückflusskühler zu verbinden.

Nach $1\frac{1}{2}$ tägigem Einleiten war die Reaction beendet, was sich leicht an dem nach dieser Zeit auftretenden penetranten Geruch nach Chlorschwefel erkennen lässt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein hellgelber Rückstand, der in Natronlauge gelöst, siedend mit Salzsäure gefällt und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Die Analyse der Krystalle bewies das Vorliegen eines Monochloralizarins $C_{14} H_7 Cl O_4 = C_{14} H_5 Cl (O H)_2 O_2$,

Monochloralizarin löst sich in kaustischen Alkalien mit rothviolette Farbe; die Lösung ist mehr röthlicher gefärbt als eine gleich starke Lösung von Alizarinnatron.

Von kochendem Wasser wird das Monochloralizarin sehr leicht, von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen. In Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol löst es sich mit gelbrother Farbe auf. Die Lösung in Ammoniak ist tiefroth, die in concentrirter Schwefelsäure etwas mehr braun.

Durch Kalk- und Barytwasser entstehen in heissen, wässerigen Lösungen des Monochloralizarins violett gefärbte Niederschläge, alkoholisches Bleiacetat verursacht eine carminrothe Fällung.

Die Monochlorverbindung schmilzt bei 244—248° und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung in schönen, rothen Nadeln.

Von der alkalischen Lösung werden alle Strahlen des Spectrums bis auf die rothen absorbirt.

Monochloralizarin färbt Beizen rasch und kräftig an; die hervorgebrachten Farbentöne sind mehr orange als die von Alizarin unter gleichen Umständen hervorgerufenen.

Bichloralizarin $C_{14} H_6 Cl_2 O_4$.

Wird Antimonpentachlorid auf Alizarin tropfen gelassen, so färbt sich dieses blauviolett und es entweicht etwas Salzsäure. Erhitzt man nun im zugeschmolzenen Rohr auf 90—100° im Wasserbad, so geht die Farbe nach und nach ins Braunrothe über und die Mischung wird dickflüssig.

Die Reinigung des hiebei entstandenen Dichloralizarins ist, wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser, stets mit Verlusten verknüpft. Am besten verfährt man so, dass man die Reactionsmasse in heissem Alkohol aufnimmt, von ungelöstem Antimontrichlorid abfiltrirt und das Filtrat nach dem Einengen mit einer heiss gesättigten Lösung von Weinsäure in Wasser fällt. Zur völligen Reinigung löst man den gelbbraunen Niederschlag in Kalilauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um.

Die hiebei erhaltenen orangerothen, schuppigen Krystalle waren ein reines Dichloralizarin, $C_{14}H_6Cl_2O_4 = C_{14}H_4Cl_2(OH)_2O_2$.

Dichloralizarin ist in Wasser sehr leicht mit orangerother Farbe löslich; aus einer heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in kleinen, rothgelben Warzen. Es wird von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w. leicht mit gelbrother Farbe gelöst. In deutlichen, grossen Warzen erhält man es aus der Lösung in Eisessig.

Die Farbe der alkalischen Lösungen ist roth mit sehr schwachem Violettstich; sie zeigt Absorptionsbänder im Roth und Orange. Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen die Dichlorverbindung mit tiefrother, Schwefelsäure mit orangerother Farbe.

Kalk- und Barytwasser erzeugen rothviolette Fällungen, die in heissem Wasser etwas löslich sind. Essigsaures Blei verursacht in alkoholischer Lösung eine braunrothe Fällung.

Dichloralizarin schmilzt bei 208—210° und sublimirt in sehr schönen, orangerothen Spiessen.

Es färbt Beizen leicht und intensiv an, und zwar die Thonerdebeizen schön orange, Eisenbeizen braun. — Die Färbung ist ähnlich der von Nitroalizarin hervorgerufenen [1]).

Die Ausbeute an Dichloralizarin bei dem geschilderten Verfahren war eine recht gute und betrug mehr wie 90 pCt. von der theoretischen Menge.

Tetrachloralizarin $C_{14}H_4Cl_4O_4$.

Alizarin wurde mit Fünffachchlorantimon im Einschmelzrohr schliesslich auf 100° erhitzt. Nach beendigter Reaction war die Masse fest und dunkelbraun.

Den beim Auskochen derselben mit Salzsäure zurückbleibenden braunen Körper habe ich in Natronlauge gelöst, durch Säure gefällt, aus Benzol-Alkohol gereinigt und dabei als rothbraunes, krystallinisches Pulver erhalten.

Die Analyse bewies das Vorliegen eines Tetrachloralizarins

$$C_{14}H_4Cl_4O_4 = C_{14}H_2(OH)_2Cl_4O_2.$$

Tetrachloralalizarin löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe auf. In Wasser ist es unlöslich; von Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol wird es dagegen leicht aufgenommen.

Es beginnt bei 260° zu schmelzen, verkohlt aber bei höherer Temperatur fast gänzlich.

Beizen färbt es nicht an.

Höher substituirte Chlorderivate des Alizarins vermochte ich nicht darzustellen; schon bei 200° findet eine theilweise Spaltung statt:

[1]) Perkin. Diese Berichte VIII. 780.

wenigstens beobachtete ich beim Destilliren des Röhreninhalts mit verdünnter Salzsäure ganz deutlich den Geruch des Perchloräthans. Bei 225° ist die Zerreissung nahezu eine völlige; es entsteht neben wenig Tetrachloralizarin in reichlicher Menge Perchlorbenzol sowie Perchloräthan und Perchlormethan. Der Sauerstoff des Alizarins wird in Form von Kohlendioxyd abgelöst.

Bei 240° endlich erhielt ich gar kein chlorirtes Alizarin mehr, sondern nur die erwähnten Perchlorkohlenstoffe.

b. Bromderivate.

Monobromalizarin $C_{14}H_7BrO_4$.

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung erhielt ich beim Verschmelzen des Tribromanthrachinons mit Kali bei 180°.

Der durch wiederholtes Fällen der alkalischen Lösung gereinigte Körper lieferte aus Eisessig umkrystallisirt kleine, rothbraune Schuppen, deren Analyse sie als ein Monobromalizarin

$$C_{14}H_7BrO_4 = C_{14}H_5Br(OH)_2O_2$$

erkennen liess.

In seinen Eigenschaften stimmt das von mir dargestellte Monobromalizarin mit dem Perkin'schen ziemlich überein; es löst sich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, und färbt Beizen ähnlich wie Alizarin. Den Schmelzpunkt fand ich über 280°.

Ich lasse es dahin gestellt, ob mein Monobromalizarin mit dem von Perkin beschriebenen Körper identisch oder nur isomer ist.

Bibromalizarin $C_{14}H_6Br_2O_4$.

Alizarin wurde mit nahezu dem doppelten Gewicht Brom und wenig Jod längere Zeit im Wasserbad im geschlossenen Rohr erhitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen zeigte sich kein Druck mehr und der Röhreninhalt war fest geworden. Ich löste die Masse in Natronlauge, fällte die tiefrothe Lösung mit Salzsäure und krystallisirte den hellbraunen Niederschlag aus Eisessig um. Hiebei wurden braungelbe, krystallisirte Warzen erhalten.

Sie waren ein Bibromalizarin

$$C_{14}H_6Br_2O_4 = C_{14}H_4Br_2(OH)_2O_2.$$

Bibromalizarin ist schwer löslich in Alkohol oder kochendem Wasser, leicht hingegen in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Kaustische und kohlensaure Alkalien oder Ammoniak lösen es mit dunkelrother Farbe; die Lösung zeigt die gleichen Bänder wie eine gleichstarke Lösung von Dichloralizarin. Baryt und Kalkwasser geben unlösliche Niederschläge von rother Farbe. Bleiacetat verursacht eine kirschrothe Fällung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist braunroth.

Bibromalizarin schmilzt bei 168—170° und sublimirt unter partieller Verkohlung in braunrothen, kleinen Nadeln.

Es färbt Thonerdebeizen lebhaft orange, Eisenbeizen braun an. Die Farbe ist ähnlich der von Dichloralizarin hervorgebrachten.

Tetrabromalizarin $C_{14} H_4 Br_4 O_4$.

Diese Verbindung entsteht aus Alizarin und überschüssigem Bromjod bei 180°. Der dunkle Röhreninhalt löste sich mit rothbrauner Farbe auf; im Rückstand blieb ziemlich viel Kohle.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig wurde das Reactionsprodukt gereinigt und hiebei in krystallinischen Körnern erhalten.

Die Untersuchung dieser Substanz bewies das Vorliegen eines Tetrabromalizarins

$$C_{14} H_4 Br_4 O_4 = C_{14} H_2 Br_4 (OH)_2 O_2.$$

Tetrabromalizarin ist in Alkohol und Wasser fast unlöslich; Eisessig löst es mit rothbrauner Farbe. Die Lösungen in Alkalien oder in concentrirter Schwefelsäure sind dunkelroth bis braun gefärbt.

Kalkwasser, Barytwasser und alkoholisches Bleiacetat geben braunrothe Niederschläge.

Die Tetrabromverbindeng schmilzt erst bei höherer Temperatur, sublimirt jedoch nicht krystallinisch, sondern unter bedeutender Verkohlung nur als hellbrauner Anflug.

Beizen färbt sie nicht an.

Die Darstellung noch höherer Bromderivate des Alizarins ist mir nicht gelungen; schon bei 200° beginnt die Spaltung; sie lieferte neben Tetrabromalizarin deutlich nachweisbare Mengen von Kohlendioxyd und Perbrommethan sowie einen in Chloroform und Toluol löslichen Körper von gelber Farbe, welcher gegen 260° schmolz. Er entsteht besonders reichlich, wenn die Einwirkung von Brom-Jod bei 250° vor sich geht, und war dann gebromtes Alizarin nicht mehr nachzuweisen. Der Körper ist, wie eine Analyse bestätigte, Pentabrombenzol.

Résumé. Die Resultate meiner verschiedenen Untersuchungen sind kurz gefasst folgende:

1) Anthracen ist im Stande, 8 Wasserstoffatome schrittweise gegen Chlor oder Brom umzutauschen; mit dem Eintritt der Halogene in das Molekül wird dieses widerstandsfähiger; die Derivate werden immer schwerer löslich, schwerer schmelzbar und zeigen ein zunehmend geringeres Krystallisationsvermögen, dagegen grosse Fähigkeit zu sublimiren.

Ein Auftreten isomerer Halogenderivate habe ich im Laufe meiner Untersuchungen nie bemerken können.

Bei höherer Temperatur spaltet Chlor das Anthracen in Perchlorbenzol und Perchlormethan, Brom hingegen bewirkt eine völlige Zerstörung des Moleküls.

Anthrachinon verhält sich in allen Beziehungen analog, doch ist die Einführung von Chlor oder Brom an Stelle von Wasserstoff nur bis zu 5 Atomen möglich; bei weiterer Einwirkung tritt auch hier Spaltung beziehungsweise gänzliche Verkohlung durch Brom ein.

2) Die Halogenderivate des Anthrachinons werden durch schmelzende Alkalien zum Theil in die entsprechenden Oxyanthrachinone übergeführt.

Trichloranthrachinon und Tribromanthrachinon gehen in der Natronschmelze über in Purpurin. Schmelzendes Kali wirkt auf das entstehende Purpurin weiter ein und veranlasst die Bildung von Oxypurpurin.

Tetrabromchinon ist dem völligen Austausch seines Broms gegen die Hydroxylgruppe nicht mehr zugänglich; es werden nur 3 Bromatome durch diesen Complex eines stets durch Wasserstoff substituirt.

Tetrachloranthrachinon und Pentachloranthrachinon erleiden in der Kalischmelze eine tiefergreifende Zersetzung, Pentabromanthrachinon liefert kein bromfreies Produkt mehr.

3) Alizarin wird von Chlor und Brom sowohl in Lösungsmitteln als auch direct angegriffen; die so erhaltenen Derivate sind sämmtlich gefärbte Körper, das Färbevermögen desselben nimmt mit der Ersetzung der Wasserstoffatome zu bis zu den disubstituirten Alizarinen, welche Beizen lebhaft orange resp. braun färben. Mit dem Eintritt weiterer Halogenatome sinkt und erlischt das Färbevermögen.

Einer kräftigen Halogenisirung vermag auch das Alizarin nicht zu widerstehen; es wird gespalten und zwar durch Chlor sowohl als durch Brom unter Bildung von Benzol-, von Methanderivaten und von Kohlendioxyd [1]),

---

36. F. Hess: Ueber den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1877; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in diesen Berichten X, 1982 erschienene Mittheilung über den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins in dem Dynamit veranlasst mich zu der nachfolgenden, zur Sache gehörigen Bemerkung.

Im Vereine mit Herrn J. Schwab habe ich im Winter 1877 [2]) nachgewiesen, dass bei der Denitrirung ätherartiger Nitrokörper mit

---

[1]) Versuche über die Halogen- und Nitroderivate, namentlich der Naphtochinone, sowie des Chrysochinons und ihre Metamorphosen sind im hiesigen Laboratorium im Gang.

[2]) LXXV. Band der Sitzb. der k. Akademie der Wissensch. II. Abth. Aprilheft. Jahrgang 1877.

alkoholischer Aetzkalilösung neben salpetersaurem Kalium auch salpetrigsaures Kalium entsteht. Wird nun während oder kurz nach dieser Reaction in der Denitrirungs-Flüssigkeit (wie z. B. durch Einwirkung von irgend concentrirteren ätzenden Alkalien auf das Glycerin) Wasserstoffgas entwickelt, so scheinen die Bedingungen auch für eine weitergehende Reduction der Gruppe NO_2, für eine Bildung von Ammoniak, und für hierdurch veranlassten Verlust eines Antheils von Stickstoff aus der Flüssigkeit in genügendem Grade vorhanden zu sein.

Von diesem Gesichtspunkte aus würde ein längeres Kochen der alkalischen Flüssigkeit von der Denitrirung des Nitroglycerins sogar erhebliche Steigerung dieses Stickstoffverlustes befürchten lassen.

Aber schon die Thatsache, dass auch neutralisirte Flüssigkeiten, wenn sie salpetrigsaure Salze enthalten, bei anhaltendem Kochen etwas salpetrige Säure verlieren, lässt seit der diesbezüglichen Wahrnehmung (von einer theilweisen Reduction der Nitrogruppe bei der Denitrirung) die directe Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas jener indirecten Methode vorziehen, bei welcher das Nitroglycerin denitrirt werden muss.

Einschlägige, von Herrn J. Schwab und mir im verflossenen Jahre ausgeführte Stickstoffbestimmungen nach Dumas[1]) haben indess die Wahrnehmung wieder bestätigt, dass nicht alle Sprengöle aus den Nitroglycerinsprengmitteln sich als reines Trinitrin darstellen. So erhielten wir:[2])

aus einem Nitroglycerin der Fabrik zu Zamky (Dynamit von 1872):

I. . . . . 16.13 pCt. Stickstoff
II. . . . . 16.12 - -
III. . . . . 16.12 - -

aus einem Nitroglycerin der Fabrik bei Pressburg (Dynamit von 1876):

I. . . . . 15.72 pCt. Stickstoff
II. . . . . 15.65 - -

Alle fünf hier aufgeführten Bestimmungen sind nach der Methode von Dumas und unter Anwendung einer glühenden Vorlage von Kupferdrahtnetzpfropfen gemacht worden, um jede Spur von Stickoxyd auszuschliessen.

Das Nähere über die Detailmodification der Dumas'schen Methode ist a. a. O. angegeben.

Wien, December 1877.

---

[1]) Dumas und Stas, Ann. de chim. et de phys. 73. 148.

[2]) a. a. O. und „Mittheilungen über Gegenstände des Art. u. Geniewesens 1877. 11. Heft."

37. C. Rammelsberg: Ueber den Petalit und Pollucit von Elba.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Vor 30 Jahren nannte Breithaupt zwei äusserlich quarzähnliche Mineralien von Elba Kastor und Pollux. Jener wurde dann von G. Rose und von Des Cloizeaux als Petalit erkannt, der Pollux jedoch, den man besser Pollucit nennt, sollte nach Plattner's Untersuchung, die indessen unvollständig blieb, ein Silicat von Thonerde, Kali und Natron sein. Vor einiger Zeit machte Pisani die interessante Entdeckung eines grossen Gehalts an Cäsium in diesem Mineral, welches regulär krystallisirt. Da seine Analyse gewisse Zweifel, besonders in Betreff des Verhältnisses Al : R und Al : Si lässt, seltene Mineralien mit seltenen Elementen überhaupt wiederholte Analysen verdienen, habe ich, von Hrn. Sell mit Material versehen, Pisani's Versuche wiederholt.

Zur Analyse dienten einzelne Bruchstücke, deren V.-G. 2.868 gefunden wurde (2.877 v. Rath).

Nach Bestimmung des Glühverlustes wurde die Probe in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure erhitzt. Die Alkalisulfate wurden in Chloride verwandelt, und diese mit Platinchlorid gefällt. Aus der Analyse des Niederschlags ergab sich R = 121.7. Aus den wiederhergestellten Sulfaten zog siedender Alkohol allmälig das Cäsiumsulfat aus. Dies war es in der That; denn aus seinem Platindoppelsalz ergab sich R = 129.65 (Cs = 133). Der Rest enthielt jedoch noch ungelöst gebliebenes Cäsiumsalz; die Spectralbeobachtung zeigte ausserdem noch Kalium, jedoch kein Rubidium. Aus der Analyse ihres Platinniederschlags folgte durch die Rechnung die relative Menge beider Elemente. Ausserdem enthält der Pollucit Natrium, jedoch kein Lithium [1]).

Resultat der Analyse:

Kieselsäure	48.15
Thonerde	16.31
Cäsiumoxyd	30.00
Kali	0.47
Natron	2.48
Wasser	2.59
	100.

Pisani hatte weniger Säure und mehr Alkali gefunden. Bei ihm ist

	R	Al	Si	H_2O
	2.3	1	4.6	0.8
bei mir	1.9	1	5.0	0.9.

[1]) Da er mit Petalit zusammen vorkommt, so wird man leicht Gemenge untersuchen können, die lithiumhaltig sind.

Ich behaupte demnach, dass die Proportion = 2 : 1 : 5 : 1 sei, wonach der Pollucit

$$R_2 Al Si_5 O_{14} + aq = \left\{ \begin{matrix} R_2 Si_5 O_5 \\ 3R_2 Si \ O_3 \end{matrix} \right\} + aq,$$

d. h. eine Verbindung von einfach und zweifach kieselsauren Salzen sei.

Nimmt man aber das Wasser als chemisch gebunden, so wird er

$$R_4 Al Si_5 O_{15} = \left\{ \begin{matrix} 2R_2 Si O_3 \\ Al Si_3 O_9 \end{matrix} \right\}$$

d. h. er besteht dann aus einfach kieselsauren Salzen.

Petalit. — Ein glasglänzendes, ausgehöhltes, gleichsam zerfressenes Stück erwies sich als Petalit, denn sein V.-G. war 2.386 und die Analyse gab:

Kieselsäure	78.07
Thonerde	17.35
Lithion	2.77
Natron	1.04
Kali	0.43
Glühverlust	0.34
	100.

Also in naher Uebereinstimmung mit dem Petalit von Utö.

Beide Mineralien gleichen sich im Aeusseren in so hohem Grade, dass zu ihrer Unterscheidung, abgesehen von ihrem chemischen Verhalten, das V.-G. und das optische Verhalten zu Hülfe genommen werden müssen.

---

38. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Akademie d. Wissensch. zu München.)
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor längerer Zeit[1]) haben wir mitgetheilt, dass aus dem Leukanilin durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol ein bei 58° schmelzender Kohlenwasserstoff entsteht, dessen weitere Untersuchung Aufklärung über die Natur des Rosanilins versprach. Zahlreiche Versuche, diesen Körper synthetisch darzustellen, blieben erfolglos, und es schien bei der Schwierigkeit, grössere Mengen desselben aus Rosanlin zu gewinnen, noch weniger Aussicht vorhanden, auf analytischem Wege seine Constitution klarzulegen. Inzwischen ist es uns im Anschluss an die früheren Versuche auf andere Weise gelungen, die Rosanilinfrage zu einem befriedigenden, wenn auch allen Erwartungen widersprechenden Abschluss zu bringen.

Da der beschriebene Kohlenwasserstoff aus dem gewöhnlichen Fuchsin des Handels dargestellt wurde, dieses Produkt aber, nach

[1]) Diese Berichte IX, 891.

den Untersuchungen von Rosenstiehl[1]) als ein Gemenge von mehreren Isomeren zu betrachten war, so glaubten wir vor Allem zur Prüfung unserer Resultate den Nachweis führen zu müssen, dass auch die reinen, aus Anilin und den verschiedenen Toluidinen gewonnenen Farbstoffe in gleicher Weise behandelt, denselben Kohlenwasserstoff liefern. Zu diesem Zwecke haben wir zunächst ein aus reinem Paratoluidin und Anilin dargestelltes und sorgfältig gereinigtes Produkt untersucht. Der hier aus der Leukoverbindung nach der beschriebenen Methode erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte jedoch gegen Erwarten vollständige Verschiedenheit von dem ersterem. Derselbe schmilzt bei 93°, hat die Formel $C_{19}H_{16}$ (gefunden C 93.31 pCt., H 6.77; berechnet 93.44; H 6.56) und ist identisch mit dem von Kekulé und Franchimont[2]) entdeckten und später von Hemilian[3]) ausführlicher untersuchten Triphenylmethan. Für das durch Oxydation mit Chromsäure daraus entstehende Triphenylcarbinol fanden wir den Schmelzpunkt 159° (Hemilian 157°) und bei der Analyse die der Formel $C_{19}H_{16}O$ entsprechenden Zahlen (gefunden C 87.52 pCt., H 6.27; berechnet C 87.68 pCt., H 6.15 pCt.)

Diese mit der allgemein angenommenen Hofmann'schen Rosanilinformel in Widerspruch stehenden Resultate würden berechtigte Zweifel an dem normalen Verlauf der Griess'schen Reactionen bei den Diazoverbindungen des Rosanilins und den daraus von uns gefolgerten Schlüssen veranlassen müssen, wenn es uns nicht zugleich gelungen wäre, durch die umgekehrte Reaction, durch Ueberführung des Triphenylmethans in Leukanilin und Rosanilin den directen Beweis für die nahen genetischen Beziehungen beider Körper zu einander zu liefern. Der Kohlenwasserstoff wird durch rauch. Salpetersäure in ein Gemenge von verschiedenen Nitrokörpern verwandelt, von welchen eins bereits von Hemilian l. c. als Trinitrotriphenylmethan beschrieben ist. Letzteres entspricht dem aus Paratoluidin und Anilin entstehenden, von uns verarbeiteten Rosanilin, welches wir der Kürze halber als „Pararosanilin" bezeichnen wollen. Dasselbe wird am besten durch allmäliges Eintragen des Kohlenwasserstoffs in gut gekühlte, rauch. HNO_3 dargestellt; durch Fällen mit Wasser erhält man einen schwach gelbgefärbten, flockigen Niederschlag, der beim Auskochen mit wenig Eisessig den reinen Nitrokörper als gelbliche, körnige Krystallmasse zurücklässt. Durch die Analyse eines aus Benzol umkrystallisirten Produktes haben wir die Hemilian'sche Formel bestätigt gefunden; (gef. C 59.9, H 3.8; C 60. 1pCt., H 3.4.) Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag bei 206—207° (Hemilian giebt 203° an). Zur Ueberführung in die Amidoverbindung wird der Nitrokörper in Eisessig

[1]) Jahresbericht für 1869, S. 693; diese Berichte IX, 441.
[2]) Diese Berichte V, 906.
[3]) Hemilian: diese Berichte VII, 1293.

heiss gelöst und mit Zinkstaub behandelt, bis die anfänglich eintretende rothe Farbe der Lösung verschwunden ist; aus dem mit Wasser verdünntem Filtrat fällt Ammoniak die Base in fast farblosen Flocken. Das durch Umkrystallisiren aus heisser, ziemlich conc. HCl gereinigte Hydrochlorat hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{13}(NH_2HCl)_3$ (gefunden Cl 26.6 pCt.; berechnet Cl 26.7). Die Base selbst ist identisch mit dem Leukanilin, aus welchem wir umgekehrt Triphenylmethan erhielten, vorausgesetzt, dass hier nicht eine feinere, auf Stellungsdifferenz beruhende und der Beobachtung schwer zugängliche Isomerie statt hat. Beide Produkte zeigten in prägnanter Weise das von Hrn. A. W. Hofmann beschriebene charakteristische Verhalten des Leukanilins. Durch Oxydation haben wir beide in Rosanilin übergeführt. Am besten gelingt nach unserer Erfahrung diese Umwandlung beim kurzen Erhitzen der freien Basen mit einer syrupdicken Arsensäurelösung auf 130—140°. Für kleinere Proben bedient man sich auch zweckmässig des salzsauren Leukanilins, welches beim vorsichtigen Erhitzen auf ca. 150—160° theilweise in Fuchsin übergeht.

Ganz in derselben Weise haben wir ferner aus dem früher beschriebenen, bei 58° schmelzenden Kohlenwasserstoff ein hiervon verschiedenes Rosanilin dargestellt. Die geringe uns noch zur Verfügung stehende Menge dieses Körpers gestattete zwar eine vollständige Reinigung und Analyse der schlecht krystallisirenden Zwischenprodukte nicht. Immerhin aber ist dieser Versuch im Zusammenhange mit den übrigen Resultaten der Untersuchung geeignet, Aufschluss über seine Constitution zu geben. Da derselbe nach den früheren Analysen wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{18}$[1]) hat, so liegt es nahe, ihn als ein Methylderivat des Triphenylmethans d. h. als ein Tolyldiphenylmethan aufzufassen. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird bestätigt durch eine sorgfältigere Untersuchung seiner Oxydationsprodukte. Das früher erwähnte, angebliche Keton von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O$ hat nach einer zweiten, mit reinerer Substanz ausgeführten Analyse die Formel $C_{20}H_{18}O$[2]) (gefunden C 87.67, H 6.52; berechnet C 87.59, H 6.56) und ist offenbar nichts anderes, als ein dem Triphenylcarbinol entsprechendes Tolyldiphenylcarbinol. Verschiedene von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Versuche, den Kohlenwasserstoff synthetisch nach bekannten Methoden darzustellen, blieben, wie bereits erwähnt, erfolglos, führten aber zur Auffindung eines damit isomeren, noch nicht bekannten Tolyldiphenylmethans, welches wir hier kurz beschreiben wollen. Dasselbe entsteht einerseits aus Benzhydrol und Toluol, anderseits aus Tolylphenylcarbinol und Benzol beim Erhitzen mit P_2O_5. Erstere Reaction ist bereits von Hemilian (l. c.) studirt

[1]) Die Wahl zwischen dieser und der Formel $C_{21}H_{20}$, welche bei dem augenblicklichen Stande der Rosanilinfrage ebenfalls denkbar ist, wird durch die Analyse allein mit Sicherheit nicht entschieden.

[2]) Oder möglicherweise $C_{21}H_{20}O$.

worden. Das von demselben beschriebene, ölige Rohprodukt besteht wahrscheinlich aus zwei Isomeren, von denen wir eins isolirt haben. Dasselbe scheidet sich beim längeren Stehen des Oeles in der Kälte krystallinisch ab und wird durch Abpressen zwischen Fliesspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Holzgeist unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, feinen Prismen vom Schmelzpunkt 71° erhalten. (Gefunden C 93.12 pCt., H 7.1; berechnet für $C_{20}H_{18}$ 93.02 pCt., H 6.98.) Hiermit identisch ist der aus Tolylphenylcarbinol entstehende Kohlenwasserstoff, wodurch die Stellung der Methylgruppe bekannt wird. Da das Tolylphenylketon, aus welchem wir das Carbinol mit Natriumamalgam darstellten, nach Kollarits und Merz (diese Berichte VI, 536) ein Parakörper ist, so folgt aus der Synthese dasselbe für das vorliegende Tolyldiphenylmethan. Von Interesse für die weitere Discussion der Rosanilinfrage dürfte die Beobachtung sein, dass dieser Kohlenwasserstoff durch Nitrirung und Amidirung ebenfalls in eine dem Leukanilin sehr ähnliche Base übergeführt werden kann.

Die vorliegenden experimentellen Resultate führen im Zusammenhange mit unseren früheren Untersuchungen über die Diazoverbindungen des Rosanilins betreffs des Rosanilins selbst zu folgenden Schlüssen:

1) Aus Anilin und den verschiedenen Toluidinen können nicht allein isomere, sondern auch homologe Rosaniline entstehen. Das einfachste Rosanilin hat die Formel $C_{19}H_{17}N_3$ und wird erhalten durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin und Anilin[1]); der aus Orthotoluidin und Anilin entstehende Farbstoff, welcher den grössten Theil des gewöhnlichen käuflichen Fuchsins bildet, scheint im Wesentlichen das nächst höhere Homologe zu sein und die bisher angenommene, von A. W. Hofmann aufgestellte Formel $C_{20}H_{19}N_3$ zu haben.

2) Die Muttersubstanz der Rosanilingruppe ist das Triphenylmethan und die verschiedenen Leukaniline sind Triamidoderivate dieses Kohlenwasserstoffs oder seiner Homologen. Eines der Letzteren ist der bei 58° schmelzende, aus käuflichem Fuchsin erhaltene Körper.

Auf Grund dieser durch das Experiment hinreichend bewiesener Thatsachen dürfte es nicht zu gewagt erscheinen, auch für das Rosanilin selbst und seine übrigen Derivate rationelle Formeln herzuleiten. Das einfachste Leukanilin, welches wir hier allein besprechen wollen, ist ein Triamidoderivat des Triphenylmethans.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!CH\right)$$

[1]) Ob bei dieser Reaction kleinere Mengen von homologen Rosanilinen gleichzeitig entstehen, müssen wir dahin gestellt sein lassen, da die Analyse darüber nicht entscheiden kann und der aus der Diazoverbindung erhaltene Rohkohlenwasserstoff neben Triphenylmethan noch eine geringe Quantität öliger Kohlenwasserstoffe enthielt.

Für das entsprechende, um 2H ärmere Rosanilin folgt hieraus nach unseren früheren Versuchen über die Diazoverbindungen dieser Farbstoffe die Formel $C_{19}H_{11}(NH_2)_3$, wonach dasselbe als ein Abkömmling des Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{14}$ aufzufassen ist. Alle Thatsachen sprechen nun weiter dafür, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes ist, als der bereits von Hemilian aus Triphenylmethan erhaltene Körper, für welchen derselbe die rationelle Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle C$$

(Diphenylphenylenmethan) aufstellt. Wir halten uns deshalb schon jetzt für berechtigt, die Constitution des Pararosanilins durch das Schema $(NH_2).C_6H_3 = C = (C_6H_4NH_2)_2$ zu interpretiren, werden jedoch nicht ermangeln, diese Ansicht noch weiter durch den Versuch, den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$ direct in Rosanilin überzuführen, zu prüfen. Die in dieser Formel angenommene Phenylengruppe erscheint allerdings auf den ersten Blick als gewagte Hypothese, da man eine ähnliche Atomgruppirung bei den Abkömmlingen des Benzols zur Zeit nicht kennt, dieselbe sogar vor längerer Zeit von Kekulé (Lehrbuch III, 5) aus theoretischen Gründen für unmöglich erklärt worden ist. Dass dieselbe jedoch mit den allgemeinen Prinzipien des Atomverkettungsgesetzes nicht in Widerspruch steht, liegt auf der Hand und für das Rosanilin speziell finden wir nur in dieser Annahme eine ungezwungene Erklärung seiner typischen Reactionen. Hierhin sind vor Allem die Bildung und Zusammensetzung seiner Diazoverbindung, die leichte Umwandlung in Leukanilin und die Anlagerung von CNH bei der Bildung des Hydrocyanrosanilins zu rechnen.

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich auch für die Homologen des Pararosanilins.

Was die Entstehung dieser Farbstoffe bei dem fabrikmässigem Verfahren betrifft, so erklärt sich dieselbe nach unserer Formel nicht minder leicht, als bei Annahme einer der früheren über die Constitution derselben geäusserten Ansichten. Aus Paratoluidin und Anilin erfolgt die Farbstoffbildung vorzüglich in der Weise, dass die CH_3-Gruppe von einem Molekül Toluidin unter dem Einflusse des Oxydationsmittels in 2 Mol. Anilin eingreift nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 + 3O = 3H_2O + NH_2C_6H_3 = C = (C_6H_4NH_2)_2.$$

Beim Orthotoluidin dagegen scheint die Methylgruppe vorzugsweise in 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin einzugreifen und dadurch ein Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ zu entstehen. Das verschiedene Verhalten beider Toluidine ist vielleicht auf den Umstand zurückzuführen, dass

die Methylgruppe bei der Condensation mit den beiden andern Benzolkernen zur Amidogruppe in die Parastellung tritt.

Die ausführliche Discussion unserer Formel verschieben wir bis zur Beschaffung von weiterem experimentellem Material und wollen hier nur noch kurz die Consequenzen andeuten, welche sich aus den vorstehenden Betrachtungen für die Constitution der mit dem Rosanilin so nahe verwandten Rosolsäuren ergeben. Genauer untersucht sind die von Graebe und Caro (Liebig's Ann. 179, S. 184) beschriebene Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$ und das von Schorlemmer und Dale (Lieb. Ann. 166, S. 279) bearbeitete Aurin.

Erstere ist aus Rosanilin und zwar, wie wir vermuthen, aus einem gewöhnlichen Fuchsin, welches zum grössten Theil nach der Formel $C_{20}H_{19}N_3$ zusammengesetzt ist, dargestellt. Die Graebe-Caro-sche Verbindung halten wir demgemäss, soweit dieselbe überhaupt als ein einheitliches Produkt betrachtet werden kann, für die Trioxyverbindung des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$, für welche die Wahl bleibt zwischen den Formeln:

$$(OH)C_6H_3 = C\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_7H_6OH \end{cases}$$

oder

$$(OH)C_7H_5 = C = (C_6H_4OH)_2.$$

Das ganze Verhalten der Verbindung lässt sich mit dieser Anschauung leicht in Einklang bringen; ihre Entstehung aus dem Diazorosanilin erscheint danach als ganz normale Reaction, die Bildung der Leuko- und Hydrocyanrosolsäure wird leicht verständlich und selbst der Umstand, dass die Rosolsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° keine Triacetylverbindung liefert, worauf Graebe und Caro den Beweis für ihre Chinonformel gründen, lässt sich nach unserer Ansicht ebenso gut auf die Unbeständigkeit der Phenylenbindung zurückführen. Auch für die bisher wenig berücksichtigte und nach den früheren Anschauungen schwer verständliche Zersetzung der Rosolsäure (Graebe und Caro l. c.) und des Rosanilins (Liebermann, diese Berichte V, 144) durch Wasser bei höherer Temperatur, wobei eine farblose, phenolartige Verbindung entsteht, giebt unsere Formel eine einfache Erklärung, wenn man annimmt, dass durch blosse Wasseraddition eine Sprengung der Phenylenbindung erfolgt und dadurch ein nichtgefärbtes Derivat des Tolyldiphenylcarbinols entsteht.

Dieselben Schlüsse gelten im Wesentlichen auch für das Aurin, dessen nahe Beziehung zum Rosanilin durch die letzte Mittheilung von Dale und Schorlemmer (diese Berichte X, 1016) hinreichend nachgewiesen ist. Bezüglich der empirischen Formel desselben glauben wir darum der Ansicht der Herren Dale und Schorlemmer aus

theoretischen Gründen nicht beipflichten zu können. Die Entstehung einer Tolylverbindung aus Phenol und Oxalsäure hat wenig Wahrscheinlichkeit; viel einfacher gestaltet sich die Bildung des Aurins, wenn man demselben die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ statt $C_{20}H_{14}O_3$ beilegt und dasselbe als Abkömmling des Triphenylmethans und zwar als die dem einfachsten Rosanilin entsprechende Trioxyverbindung auffasst. Die Reaction lässt sich dann auf zwei leicht verständliche Vorgänge zurückführen. Entweder wirkt die aus der Oxalsäure entstehende CO_2 in statu nascendi farbstoffbildend, indem dieselbe nach Art der Baeyer'schen Synthesen mit 3 Mol. Phenol unter Austritt von 2 Mol. H_2O zusammentritt nach der Gleichung:

$$CO_2 + 3C_6H_5OH = 2H_2O + C_{19}H_{14}O_3,$$

oder es wirkt das CO in der von Liebermann und Schwarzer (diese Berichte IX, 800) angenommenen Weise, zuerst Salicylaldehyd bildend, der sich weiter mit 2 Phenolen zu Leukorosolsäure condensirt, die ihrerseits durch die Schwefelsäure oder vielleicht auch durch ein zweites Mol. Aldehyd oxydirt wird. Die Analysen von Schorlemmer und Dale, aus welchen dieselben die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ herleiten, weichen von den für die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ berechneten Zahlen nicht so sehr ab, als dass man nicht die Differenz durch eine geringe Verunreinigung der Substanz erklären kann, und die für das Leukoaurin gefundenen Werthe stimmen mit unserer Formel ebenso gut überein, als mit der von Schorlemmer und Dale angenommenen. Wir stellen dieselben hier zusammen:

	Berechnet für		Gefunden von S. u. D. bei 2 Analysen	
	$C_{19}H_{16}O_3$	$C_{20}H_{16}O_3$		
C	78.08	78.94 pCt.	78.38	78.24 pCt.
H	5.5	5.26 -	5.8	5.72 -

Die Richtigkeit unserer Ansicht ist leicht durch den Versuch zu prüfen. Das aus Aurin entstehende Leukanilin muss bei der Zersetzung der Diazoverbindung Triphenylmethan geben. Durch dieselbe Betrachtung kommen wir ferner zu dem Schluss, dass das aus Oxalsäure und Diphenylamin entstehende Blau ein Derivat des Triphenylmethans von der Formel $C_6H_5NHC_6H_3 = C = (C_6H_4NHC_6H_5)_2$ ist.

Die wichtigsten hier angedeuteten theoretischen Schlussfolgerungen werden wir experimentell verfolgen und behalten die ausführliche Beschreibung unserer Versuche und eine damit verbundene, eingehendere Besprechung der weitläufigen Rosanilinliteratur einer späteren Abhandlung in Liebig's Annalen vor.

39. W. Hemilian: Synthese des Diphenylenphenylmethans und des Diphenylentolylmethans.

(Eingegangen am 18. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Baeyer in seinem Laboratorium aus einem Gemische von Benzhydrol und Benzol resp. Toluol durch Wasserentziehung die Kohlenwasserstoffe $(C_6H_5)_3CH$ und $(C_6H_5)_2\ CH.C_6H_4.CH_3$ dargestellt und einige Derivate derselben beschrieben.[1])

Nach einer längeren Unterbrechung habe ich das Studium des Wasserentziehungsprozesses aus Gemischen von aromatischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen wieder aufgenommen und erlaube mir hiermit zunächst über die Synthese zweier neuen Kohlenwasserstoffe, welche durch Wasserabspaltung aus je einem Molecül Fluorenalkohol und Benzol resp. Toluol entstehen, vorläufig mitzutheilen.

Bekanntlich färbt sich der von Barbier[2]) und von Friedländer[3]) untersuchte Fluorenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid intensiv blau und liefert den unkrystallischen, bei circa 290° schmelzenden Fluorenäther $(C_{13}H_9)_2O$. Ganz anders verhält sich eine Lösung des Alkohols in Benzol. Schon beim gelinden Erwärmen mit H_2SO_4 oder P_2O_5 nimmt sie eine kirschrothe Farbe an und es entsteht eine dunkelrothe, harzige Masse, aus der man leicht einen krystallinischen Kohlenwasserstoff isoliren kann. Die Ausbeute an Letzterem hängt jedoch wesentlich von der angewandten Temperatur ab und es hat sich nach vielen Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmässigste zur Darstellung erwiesen.

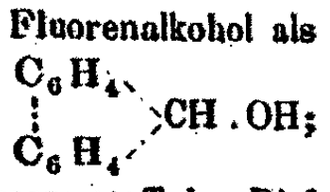
Ein Gemisch von 12 Gr. P_2O_5 mit einer gesättigten Lösung von 10 Gr. Fluorenalkohol in reinem Benzol wird 5 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° erwärmt, die Reactionsmasse nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen und das überschüssige Benzol auf dem Wasserbade verdunstet. Man erhält so eine dunkelrothe, harzige Masse, die mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und aus einer Retorte direct über freiem Feuer destillirt wird. Bei einer weit über 360° liegender Temperatur geht eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche sofort zu einer harten Krystallmasse erstarrt und in der Retorte bleibt zuletzt eine bedeutende Quantität eines kohligen Rückstandes übrig. Das Destillat wird am besten aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Schon nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig erhält man so feine, lange, seideglänzende Nadeln, welche constant bei 145.5° schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind. Zwei mit CuO ausgeführte Verbrennungen lieferten auf die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}$ gut stimmende Zahlen

[1]) Diese Berichte VII, 1203.
[2]) Ebend. VIII, 829.
[3]) Ebend. X, 535.

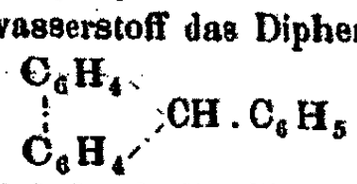
	Berechnet für $C_{19}H_{14}$.	Gefunden.	
C	94.21	94.45	94.21
H	5.79	5.82	5.87

Zur Controle wurde nach dem vorzüglichen Verfahren von Victor Meyer[1]) die Dampfdichte im Schwefeldampf bestimmt. Dieselbe wurde gleich 8.40 gefunden, während die Formel $C_{19}H_{14}$ die Dichte 8.38 erfordert.

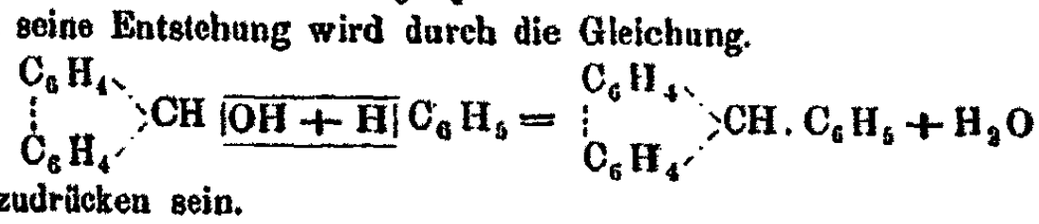
Betrachtet man den Fluorenalkohol als Diphenylencarbinol



so ist der neue Kohlenwasserstoff das Diphenylenylmethan



und seine Entstehung wird durch die Gleichung.



auszudrücken sein.

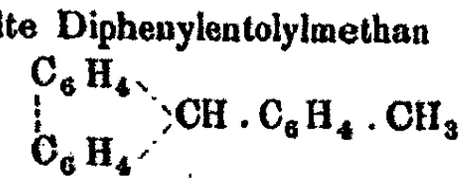
Das Diphenylenphenylmethan ist schwer löslich in Alkohol und Aether, löst sich dagegen leicht in siedendem Eisessig und in Benzol. Mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht. Das Studium der Derivate konnte bis jetzt aus Mangel an Material noch nicht beendet werden; ich hoffe aber darüber bald Näheres mittheilen zu können.

Nimmt man bei der beschriebenen Synthese statt Benzol reines Toluol, so verläuft die Reaction ganz analog; nur erhält man in diesem Falle, statt einer rothen, eine dunkelbraune, harzige Masse, aus der durch Destillation und Krystallisation aus Eisessig ein bei 128° constant schmelzender Kohlenwasserstoff resultirt. Die Ausbeute ist hier viel reichlicher und es genügt schon die Reactionsmasse am Rückflusskühler zu erwärmen. Zwei Verbrennungen des mehrmals umkrystallisirten Produktes gaben auf die Formel $C_{20}H_{16}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}$.	Gefunden.	
C	93.75	93.68	94.03
H	6.25	6.24	6.17

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf lieferte die Dichte 8.75, während sich aus der Formel $C_{20}H_{16}$ die Dichte 8.86 berechnet.

Das so dargestellte Diphenylentolylmethan



[1]) Diese Berichte IX, 1216.

krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und ist nach dem Aussehen und Verhalten zu den Lösungsmitteln dem Diphenylenphenylmethan täuschend ähnlich, schmilzt aber um 17°.5 niedriger, als Letzteres. Es verbindet sich gleichfalls nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 liefert es eine feste Säure, deren Barium- und Silbersalze in Wasser leicht löslich sind.

Bei den beschriebenen Versuchen verhält sich der Fluorenalkohol ganz analog dem Benzhydrol, indem er seine OH-Gruppe gegen die Reste C_6H_5, resp. C_7H_7 austauscht. Die Reaction verläuft aber lange nicht so glatt, wie mit Benzhydrol, da hier stets ausser den krystallinischen Kohlenwasserstoffen bedeutende Quantitäten harziger Produkte entstehen.

In der That erhielt ich aus den Mutterlaugen von der Krystallisation von $C_{19}H_{14}$ und $C_{20}H_{16}$ nicht unbeträchtliche Mengen eines krystallinischen Kohlenwasserstoffgemenges, welches sich leicht in Alkohol und Aether löste, aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigte. Verschiedene Portionen schmolzen zwischen 95 und 120°. Es lag hier augenscheinlich ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen vor, welche voraussichtlich bei der Destillation des Rohproduktes durch Zersetzung der öfters erwähnten harzigen Produkte entstehen. Mit der Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Warschau, Universitäts-Laboratorim, 17. Januar 1878.

---

40. A. Horstmann: Ueber A. Naumann's neue Methode der Dampfdichtebestimmung und die Dampfdichte der Essigsäure.

(Eingegangen am 19. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. A. Naumann begründet in den letzten Heften dieser Berichte eine Methode der Dampfdichtebestimmung, welche auf der einfachen Beziehung beruht, die zwischen der Dampfdichte, der Dampfspannung und der Menge einer Flüssigkeit, welche mit der Volumenheit eines Dampf- oder Gasstroms überdestillirt, bestehen muss, wenn der Gasstrom, bei unveränderten Dampfspannungen, mit dem Dampf der untersuchten Flüssigkeit gesättigt ist. Hr. Naumann hat ohne Zweifel das Verdienst, die Brauchbarkeit dieser Methode bei Anwendung von Wasserdampf bewiesen zu haben, und es ist dadurch der Weg geebnet, die Methode in vielen andern Fällen mit Nutzen zu verwerthen. Aber die erwähnte zu Grunde liegende Beziehung ist längst bekannt und auch schon vor Naumann zur Dampfdichtebestimmung benutzt worden. Ich sehe mich zu dieser Bemerkung veranlasst, weil Hr. Naumann nach seiner Methode Versuche in Angriff zu nehmen verspricht, die ich bereits vor 7 Jahren nach dem-

selben Princip angestellt und veröffentlicht habe (diese Ber. III, S. 78). Ich habe die Dampfdichte der Essigsäure bei Temperaturen zwischen 12 und 63° bestimmt, aus der Menge dieser Substanz, die bei jenen Temperaturen ein mit Essigsäuredampf gesättigter Luftstrom in der Volumeinheit mitführt. Ich fand, dass die Dampfdichte unter den kleinen Drucken, trotz der niedrigeren Temperatur, kleiner ist, als bei Atmosphärendruck in der Nähe des Siedepunktes und sogar bei Temperaturen unter 30° der normalen Dampfdichte sehr nahe kommt. Ich schloss daraus, dass die abnorme veränderliche Dampfdichte der Essigsäure bei höheren Temperaturen nicht durch Bildung complicirterer Moleküle und deren Dissociation bedingt sei. Hr. Naumann folgerte das Gegentheil aus seinen nach gewöhnlicher Methode angestellten Versuchen, deren Resultate ein halbes Jahr später in demselben Bande dieser Berichte (S. 702) angezeigt sind. Er scheint schon damals, wie heute, meine Mittheilung übersehen zu haben, weshalb ich mir erlaube ihn hiermit darauf aufmerksam zu machen.

Heidelberg, 17. Januar 1878.

---

41. H. Köhler: Ueber das Verhalten von H_2S gegen CO_2 bei heller Rothgluth.

(Eingegangen am 22. Januar; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Das Verhalten von Wasserstoffgas gegen Kohlendioxyd in höherer Temperatur ist bereits studirt, und die Reduction des letzteren constatirt worden [1]). Ebenso hat Cluzel [2]) gefunden, dass der Schwefelwasserstoff, wenn er durch eine glühende Porzellanröhre streicht, vollständig in seine Bestandtheile zerlegt wird. Es war desshalb von Interesse zu erfahren, wie sich Schwefelwasserstoff gegen Kohlendioxyd unter denselben Bedingungen verhalte. Ich hatte zunächst folgende zwei Fälle im Auge, deren Annahme sich aus oben citirten Arbeiten vollständig rechtfertigt:

$$1)\ CO_2 + H_2S = COS + H_2O$$
$$2)\ CO_2 + 2H_2S = CS_2 + 2H_2O.$$

Der erste Fall schien mir schon von vornherein wegen der Unbeständigkeit des Kohlenoxysulfids wenig wahrscheinlich, d. h. ich vermuthete, diesen Körper nicht direct zu erhalten.

Ich liess etwa gleiche Volumina der beiden Gase in wohlgetrocknetem Zustand durch ein Glasrohr streichen, das zur Vermehrung des Widerstandes mit Porzellanstücken angefüllt war, und im Glaser'-

[1]) Gmelin-Kraut I, 2. 78.
[2]) Ann. chim. 84. 166.

schen Ofen zur Rothgluth erhitzt wurde. Zur Verdichtung der entstehenden Verbindungen wurde ein U-Rohr mit Ansatz, an dem sich ein Kölbchen zur Aufnahme der etwa sich bildenden Flüssigkeit befand, angewandt, und diese Vorlage mit Schnee und Kochsalz gut gekühlt. Nach etwa dreistündiger Einwirkung wurde der Apparat auseinander genommen. Es zeigte sich am kalten Ende des erhitzten Rohrs eine dicke Kruste von geschmolzenem und erstarrtem Schwefel. Auch an den Wandungen der Vorlage hatte sich viel Schwefel abgeschieden. Im Kölbchen befand sich eine klare Flüssigkeit, die sich als Wasser erwies, in dem etwas Schwefelwasserstoff gelöst war. Während der Einwirkung wurde eine Probe der entweichenden Gase, die zuvor durch alkalische Bleilösung geleitet wurden, aufgefangen. Sie brannte beim Entzünden mit bläulichem Licht, und das Verbrennungsprodukt roch schwach nach schwefliger Säure. Offenbar war das Gas nicht vollständig frei von Schwefelwasserstoff. Es scheint mir sonach das Auftreten von Kohlenoxyd hinlänglich erwiesen zu sein. Demnach ist also die Einwirkung in ganz anderem Sinne verlaufen, als ich anfänglich vermuthete. Die Abscheidung von Schwefel und die Bildung von Wasser zeigen, dass der Schwefelwasserstoff nur reducirend auf das Kohlendioxyd wirkt:

$$CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S.$$

Bekanntlich zerfällt aber das Kohlenoxysulfid in der Hitze in Kohlenoxyd und freien Schwefel. Es lässt sich desshalb nicht endgültig entscheiden, ob nicht die Bildung von Kohlenoxysulfid dennoch stattgefunden hatte.

Tübingen, neues Univ.-Lab., Januar 1878.

---

42. Lothar Meyer: Ueber Transpiration von Dämpfen.

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor zehn Jahren aus den Graham'schen Beobachtungen über Transpiration der Gase die Raumerfüllung ihrer materiellen Theilchen, der Molekeln, berechnete und auf die Beziehung derselben zu den von H. Kopp bestimmten Molekularvolumen im flüssigen Zustande hinwies [1]), bezeichnete ich es als sehr wünschenswerth, dass den Graham'schen ähnliche Beobachtungen an einer grösseren Anzahl von Stoffen angestellt würden.

Da Graham die meisten der leichter zu erhaltenden Gase bereits untersucht hatte, so konnte eine wesentliche Ausdehnung seiner Arbeit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 5. Suppl.-Bd., 1867, S. 129; vgl. auch Alex. Naumann, am gl. O. S. 252.

nur erreicht werden, wenn auch die Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssiger Stoffe in den Bereich der Untersuchung gezogen wurden. Zur Lösung dieser Aufgabe fehlten mir zu jener Zeit, an der Forstakademie zu Eberswalde, die Mittel. Ich habe daher erst mehrere Jahre später im Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe diese Arbeit in Angriff genommen, bin aber auf Schwierigkeiten gestossen, die zu überwinden mir erst nach vielen vergeblichen Versuchen möglich geworden ist.

Um eine möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen, schien es mir wünschenswerth, die Dämpfe nicht als solche, sondern nach der Verdichtung als Flüssigkeit zu messen. Da aber die Röhre, durch welche der Dampf strömt, sehr lang und eng sein muss, damit das Poiseuille'sche Gesetz der Transpiration Geltung habe, so ist eine verhältnissmässig lange Zeit zur Gewinnung einer genügend grossen Flüssigkeitsmenge erforderlich. Während dieser ganzen Zeit sind alle äusseren Umstände, besonders Druck und Temperatur constant zu erhalten. Die fast vollständige Erfüllung dieser unerlässlichen Bedingungen ist mir endlich mittelst eines Apparates gelungen, den mir Hr. H. Geissler ganz aus Glas nach meiner Zeichnung sehr kunstvoll hergestellt hat. Ich werde denselben an einem anderen Orte genau beschreiben und abbilden und beschränke mich hier auf Angabe der wesentlichsten Theile desselben und ihrer Bestimmung.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird während der ganzen Dauer des Versuches (in der Regel 6 bis 8 Stunden) in einem Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es ist durch geeignete Einrichtungen Vorsorge getroffen, dass die Luft aus dem Kolben durch den Dampf vollständig ausgetrieben wird und nicht wieder eindringen kann. Auch lässt sich der Druck, unter welchem der Dampf erzeugt wird, innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren und auf beliebiger Höhe constant erhalten. Die Abweichung desselben vom Atmosphärendrucke wird durch ein offenes Manometer gemessen.

Im Halse des Kolbens steckt aufrecht die etwa 0,3 Mm. weite und mehr als 1 M. lange, aber zu einer höchst gleichförmigen cylindrischen Spirale von nur 10 Cm. Länge aufgerollte Capillarröhre, durch welche der Dampf strömen soll. Dieselbe mündet mit ihrem oberen Ende frei im Halse des Kolbens, während das untere die Wand desselben eingeschmolzen durchsetzt und in ein System luftleer gepumpter Röhren mündet, in welchen der Dampf durch Abkühlung verdichtet und das Volumen der entstandenen Flüssigkeit in regelmässigen Zeitintervallen gemessen wird. Der Druck im evacuirten Theile des Apparates wird ebenfalls von Zeit zu Zeit an einem Manometer gemessen; ebenso die Temperatur an einem im Strome des Kühlwassers angebrachten Thermometer. Durch Aenderung dieser Temperatur lässt sich auch der Druck im abgekühlten und ausgepumpten Theile des Apparates, d. i. die

Spannung des über der verdichteten Flüssigkeit stehenden Dampfes innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren.

Die Beobachtung beginnt, sobald beide durch die Capillare verbundenen Theile des Apparates, sowohl der erhitzte wie der abgekühlte vollkommen luftleer sind und nur noch die zu untersuchende Substanz in tropfbarer und gasförmiger Gestalt enthalten. Sie kann so lange fortgesetzt werden, als Flüssigkeit im Kolben bleibt, und bis das Maassgefäss der Vorlage mit transpirirter Flüssigkeit gefüllt ist. Gemessen wird das in der Zeiteinheit transpirirende Volumen, aus dem das Gewicht nach Bestimmung der Dichte berechnet werden kann.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die Transpiration der Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur denselben Gesetzen gehorche wie die der Gase. Dies musste zweifelhaft erscheinen, weil die Gültigkeit jener Gesetze voraussetzt, dass die untersuchte Substanz dem Boyle'schen (Mariotte'schen) Gesetze folge, was für Dämpfe nicht ohne weiteres anzunehmen ist, und ferner, weil der Druck eines gesättigten Dampfes nicht ohne Aenderung der Temperatur verändert werden kann, mit dieser aber auch der Reibungscoëfficient, durch welchen die Transpirationsgeschwindigkeit bestimmt wird, veränderlich ist.

Zur Entscheidung dieser Frage waren zunächst Beobachtungen mit einer möglichst reinen und unveränderlichen Substanz anzustellen, in welchen Druck und Temperatur innerhalb möglichst weiter Grenzen variirt werden konnten.

Ich wählte zu diesem Zwecke das Benzol als leicht zu reinigende, sehr beständige, weder zu schwer noch zu leicht flüchtige Substanz. Dasselbe war in nahezu reinem Zustande von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen und wurde durch wiederholte Krystallisation, Behandeln mit Natrium und fractionirte Destillation weiter gereinigt. Das constant siedende Produkt wurde in zwei Portionen aufgefangen, die bei der Transpiration völlig gleiche Ergebnisse lieferten.

Die bei verschiedenem Drucke angestellten Beobachtungen zeigten bald, dass die für Gase geltenden Gesetze sich nicht ohne weiteres auf gesättigte Dämpfe übertragen liessen. Da ich indessen das für diese geltende Gesetz nicht sogleich aufzufinden vermochte, so wurden die Beobachtungen vielfach wiederholt und variirt, so dass ihrer mehr als dreissig Reihen allein mit Benzol angestellt worden sind. Durch Probiren verschiedener den für Gase geltenden ähnlicher Formeln bin ich zunächst auf rein empirischem Wege zu einem Ausdrucke für die Abhängigkeit der Transpirationsgeschwindigkeit vom Drucke gelangt, welcher mehr zu sein scheint als eine einfache Interpolationsformel, da er nicht nur in sehr einfacher Weise die Beobachtungen sehr getreu wiedergiebt, sondern voraussichtlich auch durch die kinetische Theorie des Gaszustandes seine Begründung finden wird.

Für Gase gilt für das in der Zeit t transpirirende, beim Drucke p gemessene Volumen V die Gleichung:

$$V = C \cdot \frac{t}{\eta} \frac{p_o^2 - p_u^2}{p},$$

wo C eine nur von den Dimensionen der Capillarröhre abhängige Constante, p_o den Druck am oberen, dem Einströmungsende der Capillare, p_u den am unteren, dem Ausströmungsende derselben herrschenden Druck und endlich η den Reibungscoëfficienten bezeichnet. Da $V \cdot p$ das Maass der transpirirten Masse Q ist, so haben wir für diese die Beziehung:

$$Q = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot (p_o^2 - p_u^2),$$

welche aussagt, dass die in gleichen Zeiten transpirirten Quantitäten, caeteris paribus, proportional der Differenz der Quadrate des Druckes am oberen und unteren Ende der Capillare sind, die Transpirationszeiten gleicher Quantitäten sind also jener Differenz umgekehrt proportional.

Versucht man diese Formel auf das unter den angegebenen Verhältnissen transpirirte Benzol anzuwenden, so findet man, dass für gleiche Q das Produkt $t(p_o^2 - p_u^2)$ mit wachsendem p_o zunimmt, und zwar im Verhältnisse der Quadratwurzel aus p_o, so dass für gleiche transpirirte Quantitäten Q die Grösse:

$$t \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}} = \text{const.}$$

ist, d. h. unabhängig vom Drucke und damit auch von der Temperatur und nur abhängig von den Dimensionen des Capillarrohres und der Natur des transpirirenden Dampfes. Bei Benutzung eines und desselben Apparates ist sie ein Maass für die Vergleichung der Transpirationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe und damit auch ein Maass für die Dimensionen ihrer Theilchen.

Aus der Constanz obiger Grösse geht ferner hervor, dass der Reibungscoëfficient η des gesättigten Benzoldampfes (und voraussichtlich aller gesättigten Dämpfe) der Quadratwurzel aus der Spannung des Dampfes proportional ist.

Bezeichnet man mit T die Zeit, in welcher das in Grammen gewogene Molekulargewicht M transpirirt, so hat man für $Q = M$ und $t = T$:

$$M = C \cdot T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}} \quad \text{und} \quad T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_o}}{p_o^2 - p_u^2}.$$

Die nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht der Ergebnisse meiner Versuche, aus welchen die angegebenen Schlüsse gezogen wurden.

Die erste Spalte giebt die Nummer der Beobachtung. Die hier fehlenden sechs Nummern bezeichnen solche Versuche, in denen ent-

weder die Dauer der Beobachtung zu kurz oder Druck und Temperatur zu wenig constant waren, um ein zuverlässiges Ergebniss zu liefern. Die zweite Spalte zeigt die nach der Grösse geordneten Werthe von T, also die Anzahl Minuten, in welchen das in Grammen gewogene Molekulargewicht $M = C_6 H_6 = 77.82$ $(C = 11.97;\ H = 1)$ transpirirt. Die dritte Spalte giebt den Druck p_o oberhalb, die vierte den unterhalb der Capillare herrschenden, p_u, in Metern Quecksilber von 0° C.; die fünfte endlich die für $T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$ erhaltenen Werthe.

No. der Beob.	T in Min.	p_o in Met.	p_u in Met.	$T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$
23	873	0.760	0.075	573
24	884	760	115	572
19	887	756	71	578
11	905	745	51	579
32	910	742	72	576
33	913	740	89	573
31	918	737	82	574
5	920	737	81	575
20	923	734	57	577
13	924	731	59	574
1	925	734	57	578
12	926	731	61	575
21	927	731	74	574
6	931	736	108	575
30	932	729	58	577
22	932	731	100	572
17	942	721	53	574
29	943	721	56	574
14	951	735	160	571
16	959	720	104	574
15	967	721	126	573
28	969	708	53	574
9	973	742	210	572
27	985	699	51	573
25	989	699	64	573
18	997	724	193	571
26	1022	699	142	573
			im Mittel	574

Die grössten Abweichungen vom Mittel, welche die in der fünften Spalte verzeichneten Zahlen zeigen, betragen kaum ein Procent ihres Werthes. Sie entsprechen, da die transpirirten Quantitäten nur zwischen 5 und 50 Cc. Flüssigkeit betrugen, höchstens wenigen Zehnteln, in den meisten Beobachtungen nur einigen Hunderttheilen eines Cubikcentimeters, fallen also in die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler. Es darf also die Grösse $\frac{T \cdot (p_o^2 - p_u^2)}{\sqrt{p_o}}$ als wirklich constant betrachtet werden.

Diese Grösse hat auch eine einfache physikalische Bedeutung; sie stellt die Zeit in Minuten dar, deren das Molekulargewicht bedarf, um unter dem Drucke $p_0 = 1$ M. in einen absolut luftleeren Raum (in dem $p_0 = 0$) zu transpiriren. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die nur bis zum Drucke $p_0 = 0.76$ M. experimentell verfolgte Gesetzmässigkeit auch über diese Grenze hinaus Geltung behalte. —

Bei den mitgetheilten Beobachtungen haben mich die Assistenten am hiesigen Laboratorium, erst Hr. Dr. Ludwig Dorn von hier und später dessen Nachfolger Hr. Dr. Otto Schumann aus Stettin, sehr eifrig und wirksam unterstützt.

Wir haben nach Feststellung der Brauchbarkeit der Methode Reihen homologer organischer Verbindungen in Untersuchung genommen und zwar zunächst die Ester der fünf ersten Glieder der Fettsäurereihe, deren Mehrzahl durch das freundliche Entgegenkommen der HH. Dr. Bannow und Dr. Krämer bereits in unserem Besitze ist. Ich werde später über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung berichten.

Tübingen, den 18. Januar 1878.

---

43. R. Anschütz u. F. R. Japp: Ueber die Oxydation des Phenanthrenchinons mittelst Kaliumpermanganat.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Reines Phenanthrenchinon wurde mit sehr verdünnter Natronlauge übergossen und mit wenig Kaliumpermanganat bei 100° oxydirt. Wir erwarteten als primäres Oxydationsprodukt Diphensäure zu finden, allein das nach vollendeter Reaction resultirende, farblose Filtrat enthielt neben einer Spur Diphensäure nur Diphenylenglycolsäure. Umkrystallisirt aus Wasser bildete Letztere weisse, glänzende, bei 160° schmelzende Blättchen, die mit SO_4H_2 erwärmt die charakteristische blaue Färbung zeigten. Die Extraction des abfiltrirten Mangansuperoxydes mit Alkohol ergab einen bei 82—83° schmelzenden, gelben Körper, der alle Eigenschaften des Diphenylenketons besass.

2. Derselbe Versuch wurde mit Weglassung des Kaliumpermanganates ausgeführt. Kocht man reines Phenanthrenchinon mit sehr verdünnter, wässeriger Natronlauge, so bildet sich trotz der grossen Verdünnung leicht und glatt Diphenylenglycolsäure, was uns einigermaassen überraschte, da Friedländer[1]) bei der Darstellung der Diphenylenglycolsäure mit sehr concentrirter Natronlauge zu arbeiten

[1]) Diese Berichte X, 534.

vorschreibt. Den von Friedländer[1]) bemerkten Geruch nach Diphenyl konnten wir auch wahrnehmen und führten daher um das mit Wasserdampf flüchtige Diphenyl in Substanz nachzuweisen die Operation unter Rückflusskühlung aus. Im Kühlrohr sammelte sich allmälig ein gelber, fester Körper, der sich jedoch als reines Diphenylenketon erwiess. Setzt man das Kochen sehr lange fort, so geht ein beträchtlicher Theil des angewandten Phenanthrenchinons in Diphenylenketon über (4 Gr. Phenanthrenchinon lieferten 0.85 Gr. Diphenylenketon nach 4 tägigem Kochen.) Verdankte das Diphenylenketon seine Entstehung der weiteren Zersetzung der Diphenylenglycolsäure durch Natronhydrat allein, so konnte möglicher Weise Ameisensäure entstanden sein, die wir jedoch trotz grosser Sorgfalt nicht nachzuweisen vermochten. Es würde aber auch denkbar sein, dass der Sauerstoff der Luft die allmälige Oxydation der Diphenylenglycolsäure zu Diphenylenketon und Kohlensäure in der alkalischen Lösung bewirkt hätte. Bei unserem ersten Versuche war alsdann das Kaliumpermanganat nur die Veranlassung der rascheren Ueberführung der Diphenylenglycolsäure in Diphenylenketon. Durch Wiederholung dieses Versuches überzeugten wir uns von der Richtigkeit der letzteren Annahme. Wir verfuhren dabei so, dass wir mit Natronlauge allein das Phenanthrenchinon längere Zeit kochten und dann erst mit dem Zusatz von Kaliumpermanganat begannen. Würde man von Anfang an das Kaliumpermanganat zusetzen, so wäre Gefahr vorhanden, dass sich neben Diphenylenglycolsäure auch Diphensäure bildet. Ist die Oxydation vollendet, so erhält man das Diphenylketon sofort rein und zwar waren bei unserem Versuche in kurzer Zeit 58 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Keton entstanden.

3. Es bleibt noch übrig den Versuch 1) zu wiederholen mit Weglassung der Natronlauge. Es wurde zu diesem Zwecke Phenanthrenchinon in einer offenen Schale mit einer verdünnten Lösung des gleichen Gewichtes von Kaliumpermanganat gekocht, nach völliger Reduction des Permanganates filtrirt und der Rückstand von Neuem wie vorher behandelt, bis die Reduction des Permanganates nur äusserst langsam erfolgte. Aus den gesammelten Filtraten wurden 53 pCt. der theoretischen Ausbeute an ganz reiner, weisser[2]) Diphensäure erhalten.

Als primäre Oxydationsprodukte des Phenanthrenchinons hatten sich mithin bei Anwendung von Natronlauge und Kaliumpermanganat Diphenylenketon das Oxydationsprodukt der Diphenylenglycolsäure, bei Anwendung von Permanganat allein Diphensäure ergeben. Es

---

[1]) Diese Berichte X, 126.

[2]) Gefärbte, rohe Diphensäure lässt sich durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat leicht weiss erhalten.

fragte sich, was sind die Endprodukte der Oxydation des Phenanthrenchinons in alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Um die experimentelle Lösung dieser Frage zu vereinfachen, mussten wir die primären Oxydationsprodukte: Diphenylenketon und Diphensäure der weiteren Oxydation unterwerfen. Beide Körper werden sehr langsam oxydirt, aber es gelang uns mit Leichtigkeit die Bildung von Phtalsäure mittelst Resorcin durch die Fluoresceïnreaction, die wir in brillanter Weise erhielten, nachzuweisen. Die anderen hier in Betracht kommenden Säuren gaben diese Reaction nicht. Iso- oder Terephtalsäure vermochten wir nicht in den Oxydationsprodukten zu finden. Wir überzeugten uns davon, dass unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen Phtalsäure selbst durch sehr lange fortgesetzte Einwirkung von alkalischer Permanganatlösung nur äusserst langsam angegriffen wird.

Da es uns möglich erschien, dass durch Einführung der Sulfogruppe in den einen der beiden Phenylenreste des Phenanthrens dieser für Oxydationsmittel leichter angreifbar würde, so oxydirten wir phenanthrenmonosulfosaures Natrium mit Kaliumpermanganat und erhielten in der That mit Leichtigkeit reichliche Mengen von Phtalsäure, identificirt durch die Fluoresceïnreaction, den Schmelzpunkt der Säure bei 178—175° und des Anhydrides bei 126°.

In Anschluss an diese Versuche unternahmen wir noch die Oxydation von Chrysochinon in verdünnter alkalischer Permanganatlösung in der Hoffnung, vielleicht eine Zwischenstufe [1]) der Oxydation zwischen Chrysochinon und Phtalsäure zu erhalten. Das Chrysochinon wird unter diesen Umständen sehr langsam angegriffen und wir konnten als Oxydationsprodukt bis jetzt nur Phtalsäure in kleiner Menge constatiren. Diese Oxydationsversuche sollen fortgesetzt und besonders auch die alkalischen Lösungen durch essigsaure ersetzt werden.

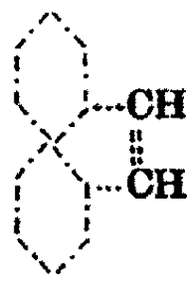
Die glatte Oxydation des phenanthrensulfosauren Natriums zu Phtalsäure erlaubt den Schluss, dass im Phenanthren (= Diphenylenäthylen) ein Kohlenstoffatom der Seitenketten zur Bindungsstelle der zwei Phenylenreste die Orthostellung einnimmt. Die Bildung der Phtalsäure als Oxydationsprodukt der Diphensäure liefert gleichfalls den directen Beweis dafür, dass die eine der COOH - Gruppen der Diphensäure zur Bindungsstelle der Phenylenreste die Orthostellung inne hat. Aber diese Oxydation der Diphensäure macht es sogar wahrscheinlich, dass die zwei COOH - Gruppen der Diphensäure zur Bindungsstelle der zwei Phenylenreste sich in der Orthostellung befinden. Denn wenn die Diphensäure unsymmetrisch constituirt

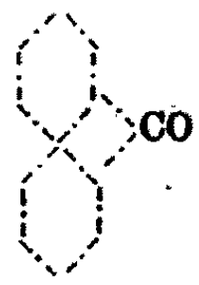
[1]) Siehe Liebermann. Annal. 158, 314.

wäre, so hätte sich, je nachdem bei der Oxydation der eine oder der andere Phenylenrest zerstört wird, zum mindestens neben Phtalsäure die Iso- oder Terephtalsäure finden müssen. Diese Säuren würden sogar vorzugsweise auftreten, wenn ihre Entstehung möglich wäre, da sie gegen Oxydationsmittel noch beständiger sind als Phtalsäure. Dieselbe Betrachtung lässt sich natürlich auf die Oxydation des Diphenylenketons zu Phtalsäure anwenden, das man darnach berechtigt ist, gleichfalls als Diorthoverbindung aufzufassen.

Da nun die Diphensäure aus dem Phenanthrenchinon und dieses aus dem Phenanthren durch Reactionen entsteht, bei denen man kaum Grund hat, eine intramolekulare Atomverschiebung anzunehmen, so sind auch diese Körper als Diorthosubstitutionsprodukte des Diphenyls zu betrachten.

Ferner hat bekanntlich Graebe [1]) auf die constante Siedepunktsdifferenz einer Reihe sich entsprechender Diphenyl- und Diphenylenverbindungen aufmerksam gemacht. Nimmt man an, dass diese Constanz der Siedepunktsdifferenz bei jedem sich entsprenden Körperpaare die gleiche Ursache hat und findet man diese Ursache in der Lage der directen zur indirecten Bindung der aromatischen Kerne der Diphenylenverbindungen mit einander, so folgt daraus: Wenn für einen Diphenylenkörper dieser Reihe die Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen zur Bindungsstelle der Phenylenreste erkannt ist, so kann dieser Nachweis angesehen werden, als für alle anderen hierher zu zählenden Verbindungen erbracht. Von dieser Erwägung ausgehend möchten wir Diphenylenmethan, Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Carbazol als Diorthoderivate des Diphenyls ansprechen. Denn wir sind der Meinung, durch unsere Versuche für die zwei anderen Glieder der von Graebe zusammengestellten Reihe der Diphenylenverbindungen: für das Phenanthren und das Diphenylenketon die Constitution wahrscheinlich gemacht zu haben, welche durch die folgenden Schemata ausgedrückt wird und die schon Fittig und Ostermayer [2]) vermutheten:

Phenanthren = 

; Diphenylenketon = 

Nachschrift: Die in der vorhergehenden Mittheilung in Kürze besprochenen Versuche waren fertiggestellt, als uns die vorläufige Mittheilung (diese Berichte X, 2144) von Fittig zu Gesicht kam, nach

[1]) Diese Berichte VII, 1629.
[2]) Annalen 166, 380.

der Hr. Schmitz im Strassburger Universitätslaboratorium „glaubt den Nachweis führen zu können, dass in der Phenylbenzoësäure und folglich auch im Phenanthren das eine in das Diphenylen eingetretene Kohlenstoffatom in der Orthostellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolgruppen steht." Aus unserer Publication geht hervor, dass wir von einer anderen Richtung ausgehend zu ähnlichen Ansichten über die Constitution des Phenanthrens gelangt sind.

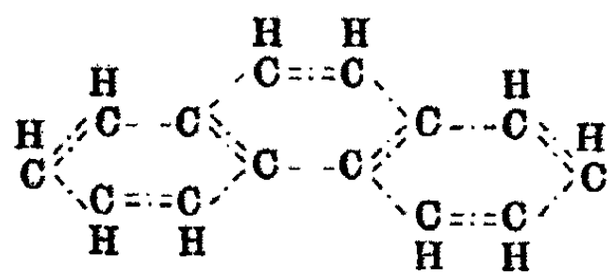
Bonn, den 19. Januar 1878.

---

44. G. Schultz: Ueber die Constitution des Phenanthrens.

(Eingegangen am 18. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in ihrer ersten Publication über das Phenanthren stellten Fittig und Ostermayer[1]) die Vermuthung auf, dass diesem Körper die Constitution



zukomme. Wenngleich das Verhalten des Kohlenwasserstoffs diese Annahme wahrscheinlich macht, so fehlte es doch bisher noch an den Beweisgründen[2]), und Gräbe's Bedenken gegen die obige Formel waren sicherlich gerechtfertigt. Diese Lücke war mir bei den Untersuchungen über das Phenanthren, welche ich mit meinen Freunden Anschütz und Japp ausführe, recht empfindlich; es schien mir daher nicht unwichtig dieselbe auszufüllen. Wie ich zu hoffen wage, ist mir meine Absicht gelungen. Die von mir beobachteten Thatsachen führten zu der Erkenntniss, dass die obige von Fittig und Ostermayer angenommene Constitutionsformel des Phenanthrens die richtige ist.

Als Ausgangsmaterial diente mir die von Griess[3]) vor einigen Jahren aus der Metanitrobenzoësäure dargestellte Diamidodiphensäure. Mit letzterem Namen belegt nämlich — und, wie sich unten zeigen wird, mit Recht — dieser Forscher die Amidosäure, welche

---

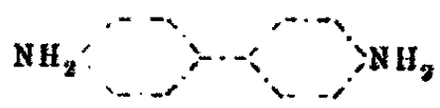
[1]) Diese Berichte V, 936.

[2]) Neuerdings hat Hr. Schmitz (diese Berichte X, 2144) wahrscheinlich gemacht, dass ein Kohlenstoffatom im Phenanthren zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne in der Orthostellung steht.

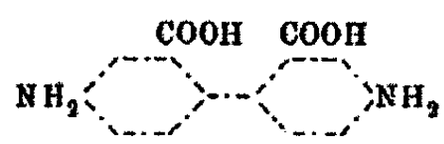
[3]) Diese Berichte VII, 1609.

bei der Behandlung der Metazoxybenzoësäure mit Zinn und Salzsäure entsteht. „Was die Constitution dieser Säure anbetrifft, sagte er bei dieser Gelegenheit, so ist es wohl nicht nöthig, näher auseinanderzusetzen, dass dieselbe als die Diamidoverbindung der von Fittig beschriebenen Diphensäure, $C_{12}H_8(COOH)_2$ oder einer dieser isomeren Säure zu betrachten ist, und dass ihr deshalb die rationelle Formel $C_{12}H_6(NH_2)_2(COOH)_2$ zukommen muss. — Dass die von ihm erhaltene Säure in der That die Diamidoverbindung einer Diphenyldicarbonsäure ist, fand Griess dadurch bestätigt, dass ihr Bariumsalz beim Erhitzen mit Aetzbaryt Benzidin (Diamidodiphenyl) lieferte.

Nach meinen früheren Untersuchungen kommt dem Benzidin die Constitutionsformel

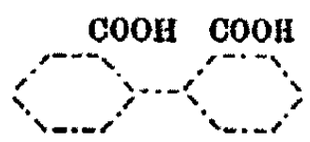


zu. Es leuchtet nur ein, dass demnach die Griess'sche Säure, welche aus Metanitrobenzoësäure dargestellt nur die Constitution



[1])

haben kann. Wenn die nach Fortschaffung der Amidogruppen daraus entstehende Säure mit Diphensäure identisch ist, so ist der Beweis geliefert, dass der Diphensäure die obige Formel

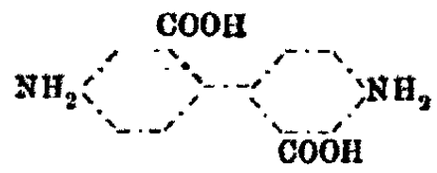


und dem Phenanthren das obige von Fittig und Ostermayer ertheilte Schema zukommt. Es ist dieses in der That so, denn es ist mir gelungen die Griess'sche Säure in Diphensäure überzuführen.

Was zunächst die Darstellung und die Eigenschaften der Diamidodiphensäure anbetrifft, so kann ich die Griess'schen Angaben vollständig bestätigen. Ich habe diese Verbindung nun zuerst in die Dijoddiphensäure übergeführt. Uebergiesst man die Diamidosäure mit verdünnter Salpetersäure, so erfolgt Lösung, nach einiger Zeit erstarrt das Gemenge zu einem Krystallbrei, welcher in heissem Wasser löslich ist. Beim Erkalten krystallisirt die Salpetersäure-

---

[1]) Oder für allzugewissenhafte Strukturchemiker



Diamidodiphensäure in langen, feinen Nadeln. Hieraus erhielt ich durch Einwirkung von salpetriger Säure die entsprechende Salpetersäure-Tetrazodiphensäure, welche bei der Zersetzung mit Jodwasserstoff die gewünschte

Dijoddiphensäure, $C_{12} H_6 J_2 (CO OH)_2$,

lieferte. Noch glatter erhält man diesen Körper auf analoge Weise aus der Salzsäureverbindung der Amidosäure. Die Schwerlöslichkeit der betreffenden Tetrazoverbindungen in kaltem Wasser erleichtert die Reindarstellung. Beim Versetzen der Lösungen derselben mit JH und Kochen scheidet sich die Dijoddiphensäure als ein eigelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab. Von Alkohol wird die Säure leicht aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 260°. — Lässt man auf Dijoddiphensäure Natriumamalgam einwirken, so wird das Jod mit Leichtigkeit herausgenommen und Diphensäure gebildet. Bei den kleinen Mengen, mit denen ich operirte, hat mir die Reinigung des Reductionsproduktes anfänglich einige Schwierigkeiten gemacht, da der Substanz hartnäckig harzige Produkte, offenbar von Reductionsprodukten der Diphensäure herrührend, anhafteten, zuletzt gelang es mir aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren eine nicht unbeträchtliche Menge nahezu reiner Säure zu gewinnen. Der Schmelzpunkt wurde bei 220° gefunden, während reine Diphensäure aus Phenanthren, wie ich geprüft habe, bei 226° schmilzt. Ich konnte es mir nicht versagen die erhaltene Säure zur Bestätigung mit gebranntem Kalk zu destilliren. Hierbei entstand ein rothgefärbtes Destillat, woraus bei der Destillation mit den Wasserdämpfen reines Diphenylenketon überging, während der schon oft erwähnte „rothe Körper" in dem Siedegefäss zurückblieb. Das Diphenylenketon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben bei 83° schmelzenden Nadeln, die sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit weinrother Farbe lösten.

Obiger Untersuchung will ich noch eine Beobachtung hinzufügen, für die ich noch nicht die genügende Erklärung gefunden habe. Bei der Destillation der Diamidodiphensäure mit Kalk oder Baryt bildet sich neben Benzidin die früher von mir und später von Struve erhaltene, bei 157° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Base in nicht unbeträchtlicher Menge. Durch heisses Wasser, indem sie ungleich schwerer löslich ist, kann sie leicht von Benzidin getrennt werden. Sie lieferte mit rothem Blutlaugensalz den von Struve zuerst erhaltenen blauen, in heissem Wasser und Säuren löslichen Niederschlag. Benzidin aus Hydrazobenzol gab übrigens dieselbe Reaction

zum Unterschiede von Diphenylin und einer neuen Base [1]), welche neben Benzidin aus Hydrazobenzol mit Salzsäure entsteht.

Die weiteren Versuche werden entscheiden, ob diese bei 157° schmelzende Base wirklich ein Isomeres der Benzidins ist, und ob sie vielleicht bei der Destillation mit Kalk aus der neuen Amidosäure entsteht, welche Griess durch Erhitzen von Diamidodiphensäure bis auf ungefähr 170° erhielt.

---

45. Hans Jahn: Ueber die warmen Quellen von Thermopylae.

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

Die schon im Alterthum berühmten Thermen, denen der Engpass südöstlich von Lamia seinen Namen verdankt, existiren noch heute in ungeschwächter Kraft und werden auch von den Einwohnern der umliegenden Ortschaften vielfach zu Heilbädern benutzt. Dabei haben die Einwohner die Sitte, sich im Monat Mai an die Quellen zu begeben und erst im August die Bäder zu nehmen. Ueber den Grund dieser Gewohnheit habe ich trotz vielfachen Nachforschens nichts Näheres erfahren können [2]).

Man erreicht die Quellen von Lamia [3]) aus nach dreistündigem Ritt. Wir können heute die Wichtigkeit, den der Pass von Thermopylae im Alterthum gehabt hat, nicht mehr verstehen, denn das Terrain hat sich durch die Anschwemmungen des Meeres, sowie wegen des veränderten Laufes des Sperchelos (von den heutigen Einwohnern der Gegend Alamana genannt) bedeutend umgestaltet.

Während im Alterthum das Gebirge Oeta bis hart an die Küste trat, dehnt sich heute vor dem Gebirge eine weite, sumpfige Ebene aus, die ihren Ursprung unzweifelhaft den Anschwemmungen des Meeres verdankt.

Die Quellen müssen schon früh bekannt gewesen sein, denn schon Herodot [4]) berichtet von ihnen. Sie waren dem Hercules geweiht und in ihrer Nähe hatte man auch ein Heiligthum dieses Halbgottes errichtet. In späterer Zeit liess Herodes Atticus Badhäuser erbauen, allein von diesen Gebäuden findet man heute nicht die geringste

---

[1]) Das schwefelsaure Salz derselben ist in Wasser leicht löslich zum Unterschiede von Benzidinsulfat.

[2]) Es wurde auf meine Fragen gewöhnlich geantwortet:

Τὸν μῆνα Μάϊον νὰ μὲ ἰδῇς
Τὸν Ἄγουστον νὰ θεραπευθῇς.

(Im Monat Mai sollst du mich sehen, um im August Heilung zu finden.)

[3]) Die Seehöhe von Lamia bestimmte ich barometrisch zu 115, 46 Meter (Mittel aus 3 Beobachtungen).

[4]) Liber VII, Cap. 176.

Spur mehr; auch hat man später für die Erbauung von geeigneten Häusern keine Sorge getragen, so dass der Besuch der Bäder ein äusserst beschränkter ist, und wie gesagt, sich nur auf die Einwohner der umliegenden Dörfer und Städte beschränkt. Man errichtet im Sommer aus Brettern einige nothdürftige Hütten, in denen die Heilung Suchenden verweilen, und die im Herbst wieder abgerissen werden.

Die Quellen brechen aus einem dichten Kalkstein hervor, und zwar in erstaunlich reicher Menge. Ich glaubte im ersten Augenblicke es mit zwei specifisch verschiedenen Quellen zu thun zu haben.

Die erste entspringt in einer Höhe von 10—15 M. und stürzt mit ziemlicher Geschwindigkeit gleich einem Bergbach von dem Berge hinab, während die zweite sich aus einem kleinen Bassin ergiesst, das sich nur wenige Schritte östlich von dem Bache befindet. Die Quellen fliessen nach Süden ab, vereinigen sich unterhalb des Bassins und werden zum Treiben einer weiter südöstlich gelegenen Mühle benutzt.

Das Wasser der Quellen ist vollständig klar, eine Eigenschaft, die schon Pausanias an ihm rühmt [1]), hat einen schwachsalzigen Geschmack und riecht nur äusserst wenig nach Schwefelwasserstoff. Eine regelmässige Gasentwicklung konnte ich nicht beobachten, nur in dem oben erwähnten Bassin sah ich ab und zu einige Gasblasen aufsteigen. Die Wände dieses Bassins sind von feinen Salz- und Schwefelablagerungen bedeckt.

Ueber die Temperatur der Quellen von Thermopylae liegen mannigfache Angaben vor, von denen jedoch nur die von Lord Holland herrührende mit meinen Beobachtungen übereinstimmt.

Hr. Landerer [2]) bestimmte dieselbe zu:

38° R. = 47.5° C.

Clarcke fand:

56.35° — 57.50° C.

Lord Holland:

39.44° — 40.0° C.

Fiedler, der kein Thermometer bei sich hatte, bezeichnet das Wasser als lauwarm.

An dieser Stelle möchte ich auf einen Irrthum aufmerksam machen, der sich in das sonst so verdienstvolle Werk von Harless [3]) eingeschlichen hat. Daselbst (p. 87) wird angegeben, Lord Holland habe die Temperatur der Quellen zu

42 — 45° R. = 52.5° — 56.25° C.

bestimmt, während nach freundlicher Mittheilung des Directors der

---

[1]) Descriptio Graeciae Lib. IV, Cap. 35, §. 8.

[2]) Beschreibung der Heilquellen Griechenlands. Nürnberg 1843. p. 52.

[3]) Die Heilquellen und Kurbäder Griechenlands und seiner Inseln etc. — Berlin 1846.

hiesigen Sternwarte, Hrn. Dr. Julius J. F. Schmidt in dem Werke des Lord Holland (deutsche Uebersetzung pag. 313) die Temperatur der Quellen von Thermopylae zu:

$$103 - 104^0 \text{ F.} = 39.44^0 - 40.00^0 \text{ C.}$$

angegeben ist.

Ich fand für die Temperatur der Quellen[1]):

Datum	Nummern der Beobachtungen	Mittlere Zeit von Athen	Temperatur der Quellen	Temperatur der atmosphärischen Luft	An den Quellen beobachtete Barometerstände	Bemerkungen
15. October 1877	1	$-10^h 35'$	38.97°	21.5° im Mittel	772.3	Beobachtung No. 1—4 ist an dem Bach, Beobachtung No. 5—6 im Bassin, Beobachtung No. 9 an dem Bach, der durch die Vereinigung beider Quellen entsteht, ausgeführt.
	2	$-11^h 17'$	38.97		772.3	
	3	0^h	39.22		770.8	
	4	$+1^h 13'$	38.97		770.3	
		Mittel	39.03			
	5	wie oben	40.95	wie oben	wie oben	
	6		40.95			
	7		40.95			
	8		40.95			
	9	$+1^h 36'$	39.47	21.3°	770.3	

Ich bemerke zu meinen Temperaturbestimmungen noch Folgendes:

Jede Notirung ist das Mittel von drei Beobachtungen, die so schnell wie möglich hinter einander ausgeführt wurden. Ferner sind sämmtliche Angaben corrigirte Grössen. Die beiden Thermometer, die ich auf der Reise mit mir hatte, wurden mir von Hrn. Director Schmidt mit gewohnter Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellt, und letzterer hatte auch die ungemeine Güte, sich der mühsamen Arbeit einer genauen Vergleichung der beiden Reisethermometer mit einem Normalthermometer [2]) zu unterziehen. Wie Hr. Director Schmidt die Freundlichkeit hatte, mir mitzutheilen, hat er durch 292 Beobachtungen, bei Temperaturen, die zwischen 15° und 75° C. lagen, den Gangunterschied der drei Thermometer sorgfältigst bestimmt, und darauf mit Hülfe der auf Grund dieser Beobachtungen entworfenen Curve die Correctionstabelle aufgestellt. Ebenso wurde auch die Correction für mein Reisebarometer durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer bestimmt. Ich spreche dem berühmten Gelehrten für diese seine Bemühungen, die mich in den Stand setzten, meinen Beobachtungen einen nicht gewöhnlichen Grad von Genauigkeit zu geben, meinen tiefgefühlten Dank aus.

Für das specifische Gewicht des Wassers der Quelle fand Hr. Landerer [3]) 1.014 und in dem schon angeführten Werke von

[1]) Die Angaben beziehen sich sämmtlich auf die hunderttheilige Scala.
[2]) Aus dem Atelier des Hrn. Capeller in Wien.
[3]) L. c. pag. 52.

Harless findet sich eine Angabe, nach der das specifische Gewicht gleich 1.035 wäre.

Ich fand durch zwei übereinstimmende Versuche 1.0057 bezogen auf destillirtes Wasser von 15.50° — 15.75° C.

Soweit mir bekannt ist, ist erst eine Analyse dieses Wassers ausgeführt, und zwar durch Hrn. Landerer, der folgende Resultate erhalten hat [1]):

Calciumsulfat . . .	2.0833
Natriumchlorid . . .	19.5300
Magnesiumchlorid . .	9.7660
Natriumsulfat . . .	3.2551
Magnesiumsulfat . .	12.1857
Calciumcarbonat . .	3.9060
Kieselsäure	2.6040
	53.3301.

Die Analyse, welche ich im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt habe, hat dagegen ergeben [2]):

Calciumsulfat . . .	7.1435
Kaliumchlorid . . .	2.2059
Natriumchlorid . . .	65.7250
Calciumchlorid . . .	8.7940
Magnesiumchlorid . .	12.0230
Calciumcarbonat . .	7.9370
Magnesiumcarbonat .	0.7265
Ferrosulfid	0.0945
Kieselsäure	0.3500
	104.9994.

Die directe Wägung des festen Rückstandes hatte ergeben:

a)	104.40
b)	104.00
Mittel	104.20.

Als weitere Controle meiner Analyse führe ich folgende Zahlen an:

200 Cc. des Wassers wurden zur Trockne verdampft und der sorgfältig getrocknete Rückstand gewogen. Ich fand als Mittel aus zwei Wägungen 2.084 Gr.

Derselbe wurde nun mit Wasser ein wenig erwärmt, und die Lösung durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt; der mit heissem Wasser ausgewaschene und darauf getrocknete unlösliche Rückstand hatte ein Gewicht von 0.171 Gr. und daraus ergiebt sich mithin für das Gewicht des in Wasser löslichen Theiles 1.913 Gr.

[1]) Die Angaben beziehen sich auf 10000 Cc. und sind in Grammen ausgedrückt.

[2]) Die Vertheilung der durch die Analysen gefundenen Basen und Säuren zu Salzen ist nach dem von Bunsen aufgestellten Princip ausgeführt worden.

Die getrennten Analysen des in Wasser löslichen und unlöslichen Antheiles haben nun ergeben:

	Löslicher Theil.	Unlöslicher Theil.
$CaSO_4$	0.137270	0.0056000
KCl	0.044118	—
NaCl	1.314500	—
$CaCl_2$	0.175880	—
$MgCl_2$	0.240460	—
$CaCO_3$	—	0.1587400
$MgCO_3$	—	0.0145290
FeS	—	0.0018894
SiO_2	—	0.0070000
	1.912228	0.1877584.

Durch directe Wägung

gefunden	1.913000	0.1710000
Differenz	0.000772	0.0032416.

Ich glaube, dass die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Analysen und Wägungen als eine befriedigende bezeichnet werden kann.

Aus dieser Analyse berechnet sich für die Menge der gebundenen Kohlensäure 3.87274 Gr., während der Versuch 3.85 Gr. ergeben hat. Addirt man zu dieser Menge noch 1.53594 Gr. als halb gebundene Kohlensäure, so erhält man, da die an Ort und Stelle eingeleitete Gesammtkohlensäurebestimmung 10 Gr. ergeben hat, für die wirkliche freie Kohlensäure 4.391 Gr. oder 2527.71 Cc.

Dieses Volum ist für die Temperatur 40.95° C. und den Barometerdruck 771.92 Mm. berechnet, da die analysirte Probe dem schon mehrfach erwähnten kleinen Bassin entstammte.

Hr. Landerer hat für die freie Kohlensäure 725.68 Cc. [1]) gefunden.

Die Menge des Schwefelwasserstoffes habe ich an Ort und Stelle mit titrirter Jodlösung bestimmt. Ich fand:

	a)	0.084525	Gramme Schwefelwasserstoff
	b)	0.079673	
	Mittel	0.082099	
oder		61.076 Cc.	

Auch dieses Volumen ist für die Temperatur der Quelle und den an der Quelle beobachteten Barometerstand berechnet.

[1]) Die Angaben des Hrn. Landerer über freie Gase sind in Cubik-Zollen ausgedrückt. Ich habe dieselben in Cc. ausgedrückt, indem ich 1 C. = 0.88234 Zoll setzte.

Hr. Landerer fand 181.41 Cc. für die Menge des Schwefelwasserstoffes.

Wie schon erwähnt, glaubte ich es zunächst mit zwei verschiedenen Quellen zu thun zu haben, da sich, wie aus der eben angeführten Tabelle ersichtlich ist, Differenzen in der Temperatur und vor allen Dingen in der Menge des Schwefelwasserstoffes constatiren liessen, ich fand nämlich in 10000 Cc. des Bachwassers nur:

	a) 0.036679	Gramme	Schwefelwasserstoff
	b) 0.035807		
	Mittel 0.036243		
oder	26.795 Cc.		

Wenn auch die Bestimmungen des Eisens, sowie der Gesammtkohlensäure mich schon in dieser Meinung wankend machten, da sie für das Wasser beider Quellen dieselbe Menge ergaben, so wurde es durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes, sowie des festen Rückstandes bis zur Evidenz erwiesen, dass das Wasser beider Quellen identisch ist.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Bachwassers ergab nach zwei übereinstimmenden Versuchen 1.0054 bezogen auf destillirtes Wasser von 11° C., und für den festen Rückstand fand ich 103.60 Gr.

Ich glaubte daher von einer vollständigen Analyse dieses Wassers Abstand nehmen zu können.

Die Unterschiede in der Temperatur, sowie in der Menge des Schwefelwasserstoffes finden vielleicht eine hinreichende Erklärung in dem Umstande, dass das Wasser des Baches mit ziemlich bedeutender Geschwindigkeit fliesst, während das Wasser des Bassins beinahe stagnirt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle mit aufrichtiger Dankbarkeit der Commission griechischer Würdenträger und Gelehrter zu gedenken, durch deren mich ehrenden Auftrag, die für die Pariser Weltausstellung bestimmten Proben griechischer Mineralwässer zu sammeln, es mir ermöglicht wurde, die interessanten Localitäten, über die ich in Bälde auch der Gesellschaft zu berichten gedenke, zu besuchen. Mit einer beispiellosen Zuvorkommenheit sind mir von dieser Commission die nöthigen Mittel für die Reisen und ihre Vorbereitungen in überreichem Maasse bewilligt worden, so dass ich nicht umhin kann, mich an dieser Stelle der angenehmen Pflicht zu entledigen, der geehrten Commission meinen Dank auszusprechen.

Gleichzeitig zu grossem Danke verpflichtet bin ich dem Hrn. Professor Zabitzianas, der mir die zur Reise nöthigen Apparate aus der Sammlung des unter seiner Leitung stehenden pharmakolo-

gischen Institutes hiesiger Universität mit der grössten Bereitwilligkeit zu Gebote gestellt hat.

Bei den Arbeiten an den Quellen hat mich Hr. J. Wambergis eifrigst unterstützen wollen.

Athen, 17. Januar 1878.

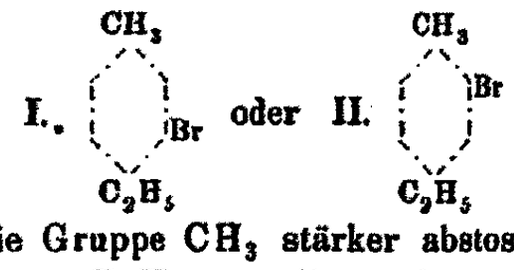
---

46. H. N. Morse u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation des Aethyltoluols und ähnlicher Substitutionsprodukte.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir im Allgemeinen wissen, dass alle Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern sich gegen eintretende Gruppen oder Atome ähnlich verhalten, wissen wir nicht ob man zwischen dem Einfluss von einem Reste und dem eines anderen Agens einen Unterschied erkennen kann. Es existiren allerdings in der Literatur Angaben über Versuche, welche in naher Beziehung mit dieser Frage stehen, aber der Zusammenhang ist nicht angedeutet und der Schluss daher berechtigt, dass er nicht erkannt worden ist. Wir haben also nach einer vor Kurzem veröffentlichten Anzeige[1]) das Studium der angeregten Frage unternommen.

Wir haben zuerst eine Verbindung gewählt, in der die Gruppen CH_3 und C_2H_5 beide vorhanden sind, und zwar diejenige Verbindung, welche der Parareihe angehört, das Paraäthyltoluol. Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von substituirenden Körpern auf das entsprechende Paramethyltoluol nur ein Monosubstitutiosprodukt gebildet wird, und diese durch Versuche ziemlich sicher festgestellte Thatsache wird dadurch erklärt, dass man annimmt, die Verbindung habe eine symmetrische Structur. In der zur Untersuchung gewählten Verbindung aber haben wir ganz andere Verhältnisse, und durch Einwirkung von substituirenden Körpern könnten wir drei verschiedene Resultate bekommen. Nehmen wir an, dass Brom auf die Verbindung wirkt; das erhaltene Produkt könnte entweder die Structur



besitzen. Sollte die Gruppe CH_3 stärker abstossend auf das Brom wirken als die Gruppe C_2H_5, so sollten wir augenscheinlich ein Produkt von der Formel I erwarten; während umgekehrt, wenn C_2H_5 stärker abstossend auf das Brom als CH_3 wirkt, sollten wir ein Pro-

---

[1]) Diese Berichte X, 1200.

dukt von der Formel II erwarten. Es wäre aber noch der dritte Fall zu beachten, dass nämlich beide Gruppen CH_3 und C_2H_5 gleich stark auf das Brom wirken. In diesem Falle müssten wir die zwei genannten Produkte gleichzeitig erhalten.

Unsere Versuche liefern nun den Beweis, dass das Produkt der Einwirkung von Brom auf Paraäthyltoluol die Structur besitzt, welche durch die zweite der oben angegebenen Formeln ausgedrückt wird.

Das Aethyltoluol wurde nach der üblichen Methode durch Behandlung eines Gemisches von Jodäthyl und Parabromtoluol mit Natrium in wasserfreiem Aether dargestellt. Die Ausbeute war klein, trotzdem wir die grösste Sorgfalt auf die Reindarstellung der angewandten Materialien verwendet haben. Das Aethyltoluol wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Brom in einem kleinen Kolben, der durch Eiswasser abgekühlt war, behandelt. Nach Beendigung der Reaction wurde das Produkt zur Abtreibung der Bromwasserstoffsäure und des überschüssigen Broms erhitzt und dann destillirt.

Das auf diese Weise erhaltene Bromsubstitutionsprodukt wurde nun mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch (Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser) behandelt. Es wurde während vierundzwanzig Stunden gelinde erwärmt. Das Bromprodukt war dann verschwunden, während das Oxydationsprodukt in der Form unregelmässiger Klumpen auf dem Boden des Kolbens gesammelt war. Diese Klumpen wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde nach dem Filtriren mit Salzsäure behandelt, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand.

Die Säure wurde durch Kochen mit Bariumcarbonat in das Bariumsalz verwandelt. Das Salz besass alle Eigenschaften des Bariumsalzes der Bromparatoluylsäure wie es von Jannasch und Dieckmann[1]) beschrieben wird. Die Analysen gaben 11.10 pCt. und 11.57 pCt. Wasser und 21.10 pCt. und 21.10 pCt. Ba. Die Formel

$$(C_6H_3 . CH_3 . Br . COO)_2Ba + 4H_2O$$

verlangt 11.30 pCt. H_2O und 21.50 pCt. Ba.

Das Calciumsalz wurde auch dargestellt und zeigte vollständige Uebereinstimmung mit dem von Jannasch und Dieckmann[2]) beschriebenen Salze. Die Analyse gab 10.37 pCt. H_2O und 7.55 pCt. Ca. Die Formel $(C_6H_3 . CH_3 . Br . COO)_2Ca + 3H_2O$ verlangt 10.67 pCt. H_2O und 7.66 pCt. Ca.

Ferner zeigte die freie Säure alle Eigenschaften, welche von früheren Beobachtern der reinen Bromparatoluylsäure zugeschrieben werden. Sie schmolz bei 203—204°. Sie wurde während einiger

[1]) Annalen der Chemie 171, 84.
[2]) Ebendaselbst.

Stunden mit Natriumamalgam behandelt. Dadurch wurde sie vollständig entbromt und das Produkt besass alle Eigenschaften der Paratoluylsäure.

Es lässt sich also nicht bezweifeln, dass das Bromprodukt, welches durch Einwirkung von Brom auf Aethyltoluol gebildet wird, durch Oxydation mit Chromsäure Bromparatoluylsäure liefert. Die Mutterlaugen von den ersten Krystallisationen des Bariumsalzes wurden sorgfältig untersucht, aber von einem zweiten Salze war nichts zu finden. Die Oxydationsgemische wurden auch untersucht und es wurde nur eine ganz geringe Spur einer Säure beobachtet, welche von Bromparatoluylsäure die kleinste Verschiedenheit zeigte. Diese Säure schmolz zwischen 195—200° und es scheint wahrscheinlich zu sein, dass sie nur unreine Bromparatoluylsäure ist.

Die Erklärung der beschriebenen Umwandlungen halten wir für eine einfache Sache. Die Untersuchungen über die Oxydation der Sulfosäuren des Mesitylens und des Xylols, welche in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, und die früheren Untersuchungen des Einen von uns über die Oxydation der Sulfosäuren des Toluols haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass, wenn eine substituirende Gruppe in der Orthostelle gegen einen Kohlenwasserstoffrest in einem Benzolkern vorhanden ist, der Kohlenwasserstoffrest dadurch vor der oxydirenden Einwirkung der Chromsäuremischung geschützt wird. Ist aber ein zweiter Kohlenwasserstoffrest in einer anderen Stelle vorhanden, so wird dieser in Carboxyl verwandelt. Ist dieser Schluss richtig, so haben wir als Ausdruck der Structur eines Bromäthyltoluols, welches durch Oxydation Bromparatoluylsäure liefert, die Formel

In einer solchen Verbindung würde das Bromatom die CH_3-Gruppe schützen, während die C_2H_5-Gruppe in COOH übergehen würde. Diese Methode des Beweises ist neu, aber wir halten sie für berechtigt und für ebenso zuverlässig wie die meisten unserer Methoden.

Durch diesen Versuch sind wir ferner scheinbar berechtigt eine weitere Annahme zu machen, nämlich die, dass die Gruppe C_2H_5 stärker auf das Bromatom wirkt als die Gruppe CH_3. Denn wenn beide Gruppen wirklich abstossend auf das Bromatom wirken und die Metastellung wirklich relativ weiter entfernt als die Orthostellung ist, müsste das Produkt die angenommene Structur haben, wenn C_2H_5 stärker als CH_3 wirkt. Es wird aber kaum Jemand wagen die beiden für diesen Beweis nöthigen Postulate anzunehmen.

Gegen unseren Beweis für die Structur der Bromparatoluylsäure und des Bromäthyltoluols könnte folgender Einwand gemacht werden. Vorausgesetzt, dass der Schluss in Betreff des schützenden Einflusses des in der Orthostelle sich befindenden Bromatoms richtig ist, so würde es doch möglich sein die Bromparatoluylsäure durch Oxydation einer Verbindung von der Structur

zu erhalten. Denn die Gruppe CH_3 könnte in COOH und die Gruppe C_2H_5 durch die zersetzende Wirkung des Oxydationsgemisches in CH_3 verwandelt werden. Dieses scheint nicht wahrscheinlich; aber durch Oxydation des Bromparadiäthylbenzols können wir leicht Aufschluss über diesen Punkt erreichen. Je nachdem die Gruppe C_2H_5 durch den Einfluss des Chromsäuregemisches in der angedeuteten Weise gespalten wird oder nicht, muss das Produkt der Oxydation des Bromparadiäthylbenzols entweder Bromparaäthylbenzoësäure oder Bromparatoluylsäure sein. Wir beabsichtigen diesen Versuch gleich auszuführen und werden so bald als möglich über die erhaltenen Resultate berichten.

Unter Versuchen, welche von anderen Chemikern ausgeführt worden und welche in naher Beziehung mit unserem Versuch stehen, mögen diejenigen Erwähnung finden, welche ergeben haben, dass durch Oxydation der Monosubstitutionsprodukte des Cymols Derivate der Paratoluylsäure gebildet werden. Landolph hat gezeigt[1]), dass Monobromcymol Bromparatoluylsäure liefert. Fittica[2]) hat denselben Versuch mit demselben Resultat ausgeführt. Fittica[3]) hat auch gezeigt, dass durch Behandlung von Cymol mit concentrirter Salpetersäure Nitroparatoluylsäure erhalten wird, welche mit der Säure aus Paratoluylsäure und mit der durch Oxydation des Paranitroxylols erhaltenen identisch ist. Es muss aber erwähnt werden, dass Landolph und Fittica zwei Mononitroderivate des Cymols erhielten und nach Fittica liefern die zwei Derivate durch Oxydation verschiedene Nitrosäuren. Wir werden im Laufe dieser Untersuchung die zwei Nitrosäuren darzustellen versuchen.

Ferner ist es Flesch[4]) gelungen das Thiocymol durch Oxydation in Sulfoparatoluylsäure zu verwandeln. Bechler[5]) hat auch mittelst derselben Reaction eine Sulfotoluylsäure erhalten; während Fittica[6])

---

[1]) Diese Berichte V, 267.
[2]) Annalen der Chemie 172, 303.
[3]) Ebendaselbst.
[4]) Diese Berichte VI, 481.
[5]) Journal für praktische Chemie 116, 167.
[6]) Annalen der Chemie 172, 328.

behauptet, dass die Sulfotoluylsäure, welche durch Oxydation des Thiothymocymols mittelst Salpetersäure gebildet wird, mit der von Flesch und von Bechler beschriebenen Säure nicht identisch ist.

Ganz neulich hat v. Gerichten[1]) einige Versuche beschrieben, welche ohne weiteres nicht leicht verständlich sind. Er behandelte Cymol mit Chlor und erhielt ein Monochlorsubstitutionsprodukt, welches durch Oxydation nur eine Chlortoluylsäure lieferte. — Diese Säure schmolz bei 194°. Schon früher aber hatten Kekulé und A. Fleischer[2]) durch Oxydation eines Chlorcymols (aus Carvacrol durch Einwirkung von PCl_5) eine Chlortoluylsäure erhalten, welche den Schmelzpunkt 184—186° zeigte. Danach sind diese zwei Säuren isomerisch. Aber v. Gerichten erwähnt einer dritten Chlortoluylsäure welche aus Thymol mittelst derselben Reactionen erhalten wurde, die Kekulé und Fleischer gebrauchten, um ihre Säure aus Carvacrol darzustellen. Diese dritte Säure schmilzt bei 120—121°.

Wenn die Angaben von v. Gerichten und von Kekulé und Fleischer alle richtig sind, so haben wir es hier offenbar mit drei isomeren Chlorparatoluylsäuren zu thun. Die Formeln der drei Säuren lassen sich nicht leicht ableiten. Das Chlorcymol aus Carvacrol hat die Structur

,

die isomere Verbindung aus Thymol ist

Wenn unsere Vorstellungen über das Verhalten solcher Verbindungen bei der Oxydation mittelst Chromsäure richtig sind, so sollte das Chlorcymol aus Carvacrol eine Chlorparatoluylsäure liefern, während das andere Chlorcymol eine Chlorparapropylbenzoësäure liefern sollte. Oder aber es könnte im letzteren Falle die Propylgruppe zerstört und in Methyl verwandelt werden. Das Produkt wäre dann dieselbe Chlorparatoluylsäure, welche aus dem ersten Chlorcymol entsteht.

Für unsere Untersuchung ist es von der grössten Wichtigheit, ganz sicher zu entscheiden ob die Säure, welche v. Gerichten direct aus Cymol erhielt, wirklich verschieden von der Säure aus Carvacrol ist. Unsere Betrachtungsmethode führt uns auf dieselbe Formel für beide Verbindungen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1249.
[2]) Ebendas. VI, 1090.

In Betreff der Säure vom Schmelzpunkt 120—121° wagen wir nicht eine Meinung auszusprechen. Analysen der Säure und ihres Salzes werden nicht erwähnt. Ist es möglich, dass sie nicht eine Chlorparatoluylsäure sei? Wir warten mit Interesse auf weitere Mittheilungen über diese Reihe merkwürdiger Thatsachen.

---

47. Malvern W. Iles u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfosäuren.

II. Mittheilung.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung [1]) haben wir die Trennung der Sultamide besprochen, welche mittelst der bekannten Reaction aus gewöhnlichem Steinkohlentheerxylol entstehen. Zwei krystallinische Verbindungen wurden erwähnt, wovon die eine in unreinem Zustande bei 132° schmolz, während die zweite bei 110° schmolz. Wir haben seitdem diese beiden Verbindungen in reinem Zustande erhalten und können im Allgemeinen die späteren Angaben von Jacobsen [2]) bestätigen. Das erste Amid schmilzt nach unseren Beobachtungen bei 137.5—138°; für das zweite Amid haben wir niemals einen niedrigeren Schmelzpunkt als 100° beobachtet, während Jacobsen [3]) 95—96° als den richtigen Schmelzpunkt für diese Verbindung angiebt. In unserer ersten Mittheilung wurde ferner die Bildung eines dritten Amids erwähnt. Es wurde als eine in warzigen Massen sich absetzende Verbindung, vom Schmelzpunkt 143°, beschrieben. Wir haben diesen Körper nicht rein erhalten, haben aber den Beweis geliefert, dass er sich vom Paraxylol ableitet. Der Körper, den wir als ein mögliches viertes Amid betrachteten, erwies sich als das erste Amid (Schmelzpunkt 137.5—138°). Die drei erwähnten Verbindungen waren die einzigen, die wir als Produkte der Reactionen finden konnten. Wir haben mit grossen Quantitäten gearbeitet und die grösste Sorgfalt darauf verwendet, alle Produkte, die vorhanden waren, zu isoliren. Wir haben aber, wie gesagt, durchaus nicht mehr als die drei Amide finden können.

In einer vor Kurzem veröffentlichten Notiz [4]), wird die Bildung einer Säure verschieden von der Sulfaminmetatoluylsäure kurz besprochen. Wir haben jetzt eine grössere Menge dieser Säure durch Oxydation des dritten Amids erhalten. 7.5 Gr. Amid wurden mit

---

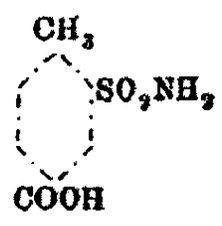
[1]) Diese Berichte X, 1042.
[2]) Ebend. X, 1015.
[3]) Loc. cit.
[4]) Diese Berichte X, 1200.

20 Gr. $K_2 Cr_2 O_7$ und den gewöhnlichen Quantitäten von $H_2 SO_4$ und $H_2 O$ behandelt. Nach einigen Stunden schied sich ein krystallisirter Körper aus, welcher abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Um ihn von etwa vorhandenem unoxydirten Amid zu trennen, wurde er zweimal aus Wasser krystallisirt, und dann in verdünntem Natriumcarbonat aufgelöst. Diese Lösung konnte auf ein kleines Volumen eingedampft werden, ohne dass das Salz sich ausschied, während das vorhandene ungebundene Amid auskrystallisirte. Nach dem Abfiltriren und Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure fällt die reine Säure aus. Wir haben diese Reinigungsmethode in jeder Beziehung sehr werthvoll gefunden.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in langen, seidenartigen Nadeln von grosser Schönheit. Sie schmilzt bei 267°, ist in kaltem Wasser schwer und in kochendem Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Sie ist in kaltem sowohl wie in heissem Alkohol leicht löslich; in Aether, selbst in heissem, beinahe unlöslich.

Diese Säure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre mit concentrirter Salzsäure auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten setzte sich eine krystallinische Masse in der Röhre ab. Diese wurde abfiltrirt und gereinigt und erwies sich als Paratoluylsäure. Die Paratoluylsäure wurde ferner mit dem Chromsäuregemisch oxydirt und dadurch in eine Säure verwandelt, welche die Eigenschaften der Terephtalsäure besass. Wir schliessen daher, dass die neue Säure Sulfaminparatoluylsäure ist. Die Analysen einer Reihe von Salzen zeigen mit Gewissheit, dass sie eine Sulfamintoluylsäure ist, und die Bildung von Paratoluylsäure durch Zersetzung mit Salzsäure zeigte, dass sie ein Derivat der Paratoluylsäure ist. Es bleibt nur zu bestimmen, an welcher Stelle die Sulfamingruppe sich befindet.

Wir glauben auf Grund unserer früheren Untersuchungen behaupten zu können, dass die Sulfamingruppe in der Orthostelle gegen die Methylgruppe steht, und dass daher diese Methylgruppe nicht oxydirt wird. Die Constitution wird also durch folgende Formel ausgedrückt:



Das Bariumsalz $(C_6 H_3 . CH_3 . SO_2 NH_2 . COO)_2 Ba + 2 H_2 O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, compacten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Gefunden.	Berechnet.
$H_2 O$	5.73 u. 6.07 pCt.	5.99 pCt.
Ba	23.73 u. 22.96 -	22.79 -

Das Calciumsalz $(C_6 H_3 . CH_3 . SO_2 NH_2 . COO)_2 Ca + 4 H_2 O$,

krystallisirt aus Wasser in compacten Nadeln, welche Perlmutterglanz zeigten.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	13.33 u. 13.32 pCt.	13.33 pCt.
Ca	7.54 u. 7.54 -	7.41 -

Das Mangansalz $(C_6H_3 . CH_3 . SO_2NH_2 . COO)_2 Mn + 5 H_2O$, krystallisirt in kleinen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	15.83 u. 15.59 pCt.	15.70 pCt
Mn	9.79 u. 9.67 -	9.60 -

Wir setzen das Studium der Sulfaminparatoluylsäure fort. Es sind besonders zwei Umwandlungen derselben, welche wir zu verwirklichen hoffen, einerseits in eine Oxytoluylsäure und andererseits in eine zweibasische Carbonsäure. Letztere wäre mit der Xylidinsäure isomerisch.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung über die Sulfaminmetatoluylsäure haben wir einige neue Thatsachen festgestellt, welche im Folgenden beschrieben werden.

Die Säure schmilzt bei 248° und nicht bei 235°, wie früher falsch angegeben wurde. Sie ist in Alkohol leicht löslich, und krystallisirt aus der Lösung in eigenthümlichen, gebogenen Prismen, in Aether, wie die isomere Säure, beinahe unlöslich. Mit concentrirter Salzsäure über 140° erhitzt, wird sie zersetzt, während unterhalb 140° keine Veränderung stattfindet. Mit verdünnter Salzsäure wurden ähnliche Resultate erhalten; es konnte keine Metatoluylsäure daraus dargestellt werden.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in zarten Nadeln.

Das Kupfersalz krystallisirt in feinen Nadeln. Wird seine Lösung durch Kochen eingedampft, so findet theilweise Zersetzung statt und ein hellblaues, schwer lösliches Pulver wird niedergeschlagen.

Das Kobaltsalz krystallisirt in kleinen, compacten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das Calciumsalz $(C_6H_3 . CH_3 . SO_2NH_2 COO)_2 Ca + 1\frac{1}{2} H_2O$, krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.38 u. 5.40 pCt.	5.45 pCt.
Ca	8.21 u. 8.18 -	8.08 -

Das Silbersalz lässt sich aus Wasser krystallisiren und bildet dann schöne Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ag	33.43 u. 33.33 pCt.	33.54 pCt.

Nach unseren letzten Bestimmungen enthält das Bariumsalz fünf Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	13.77 u. 13.82 pCt.	13.74 pCt.,

Schliesslich haben wir einige Versuche über die Oxydation der Xylolsulfamide mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung begonnen. Wir haben schon eine dritte Säure isolirt. Diese Säure ist in Wasser leicht löslich und besitzt stark saure Eigenschaften. Wir sind mit ihrer Untersuchung beschäftigt. Sie wird sich wahrscheinlich als eine zweibasiche Säure erweisen, und, wie wir glauben, leitet sie sich von dem Amid, das bei 137.5—138° schmilzt, ab.

---

48. H. N. Morse: Ueber eine neue Darstellungsmethode der Acetylamidophenole.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ortho- und Paranitrophenol wurden zur Darstellung der entsprechenden Amidoverbindungen mit Zinn und Eisessig behandelt. Etwas mehr als die berechnete Menge Eisessig wurde angewandt. Essigsäure wurde wegen der Leichtigkeit, mit der sich das Zinn aus der essigsauren Lösung entfernen lässt, der Salzsäure vorgezogen.

Die Reaction ging rasch vor sich. Aber anstatt des erwarteten essigsauren Salzes des Amidophenols hatte sich in beiden Fällen ein Acetylamidophenol gebildet:

$$C_6H_4.OH.NH_2 + CH_3.COOH = H_2O + C_6H_4.OH.NH.C_2H_3O.$$

Ladenburg[1]) hat früher auf andere Weise das Acetylderivat des Orthoamidophenols erhalten. Die Acetylverbindung durch obige Reaction erhalten, besass die Eigenschaften der von Ladenburg beschriebenen Verbindung. Die Identität der zwei Körper wurde ferner durch die Analyse bestätigt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	63.30 pCt.	63.57 pCt.
H	6.82 -	5.96 -

Das Paracetylamidophenol krystallisirt in grossen, weissen Prismen, welche augenscheinlich dem monoklinen Systeme angehören. Es ist in kaltem Wasser nicht, in heissem und in Alkohol sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 179°. Durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure wird es in das salzsaure Salz des Paramidophenols und Essigsäure verwandelt.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1526.

	Gefunden.		Berechnet.
C	64.15 pCt.	64.00 pCt.	63.57 pCt.
H	6.23 -	6.22 -	5.96 -
N	9.16 pCt.		9.27 -

Die beschriebene Methode ist für die Darstellung der betreffenden Verbindungen in grossen Quantitäten sehr geeignet.

---

49. Ira Remsen: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor sechs Jahren veröffentlichten Notiz [1]) habe ich die Thatsache erwähnt, dass, wenn man Sulfoxybenzoësäure mit schmelzendem Kali behandelt, eine zweite Säure neben der Protocatechusäure entsteht. Sie wurde in kleinen Quantitäten erhalten, aber sie liess sich leicht von der Protocatechusäure unterscheiden und trennen. Ich habe immer noch in meiner Sammlung die Substanz, die ich damals erhielt; und ich habe mich neulich wieder überzeugt, dass sie von der Protocatechusäure total verschieden ist. In der erwähnten Notiz sagte ich, nachdem ich über die Bildung der Protocatechusäure gesprochen hatte, wörtlich: „aber zu gleicher Zeit bildet sich eine andere Säure."

Seitdem hat diese von mir einfach als „eine andere Säure" charakterisirte Verbindung, an verschiedenen Stellen in der Literatur als eine Dioxybenzoësäure fungirt. Ascher [2]) zum Beispiel, nimmt sie in eine Liste der Dioxybenzoësäure auf, und später hat Blomstrand [3]) in einer Mittheilung über die Toluoldisulfosäure definitiv von der Säure als einer bekannten Dioxybenzoësäure gesprochen.

Hr. A. D. Lawrie hat nun auf meine Veranlassung die Darstellung einer grösseren Menge der fraglichen Säure unternommen um über ihre Zusammensetzung und Eigenschaften in's Klare zu kommen. Es wurden 1½ Pfund Benzoësäure in Sulfobenzoësäure, und diese mittelst der gewöhnlichen Methode in Oxybenzoësäure verwandelt. Das getrocknete Kaliumsalz der Sulfobenzoësäure wurde unter denselben Bedingungen, die in dem ersten Versuch herrschten, mit Kalihydrat geschmolzen. Das Produkt aber bestand beinahe ganz aus Protocatechusäure. In den letzten Mutterlaugen von der Krystallisation der Protocatechusäure zeigten sich kleine Krystalle, welche in ihrem Aussehen von der Protocatechusäure verschieden waren. Die zweite Substanz hatte im Allgemeinen die Eigenschaften der gesuchten Säure, aber ihre Menge war so klein, dass es unmöglich war, die Untersuchung weiter zu führen.

[1]) Zeitschrift für Chemie, N. F. VII, 294.
[2]) Annalen der Chemie, 161, 5 u. 13.
[3]) Diese Berichte V, 1089.

Es existiren also bis jetzt keine guten Gründe, eine zweite Dioxybenzoësäure aus Sulfobenzoësäure in eine Liste der Dioxybenzoësäuren aufzunehmen.

Hr. Lawrie machte einige Versuche über die Protocatechusäure, aber er fand, dass die Substitutionsprodukte sehr unbeständig und mit unangenehmen Eigenschaften begabt sind. Salpetersäure wirkt sehr leicht auf Protocatechusäure ein, und dabei bildet sich ein leicht lösliches Produkt, welches nicht isolirt wurde. Wird die Lösung dieser Substanz in Salpetersäure eingedampft, so fängt bei einer gewissen Concentration eine Gasentwickelung an, und es entsteht eine zweite Substanz, die sich als Pikrinsäure erwies. Ihr Kaliumsalz wurde dargestellt und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
K	14.58 pCt.	14.64 pCt.

---

50. Ira Remsen: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gewöhnliche Methode zum Entzünden der in die Luft steigenden, mit Wasserstoff oder Knallgas gefüllten Seifenblasen ist bekanntlich vom ästhetischen Standpunkt nicht zu loben. Ausserdem ist sie für *den Assistenten lästig* und für die Zuhörer störend. Ich habe mich neulich einer einfachen Einrichtung bedient, welche in jeder Beziehung befriedigend ist.

In einer Höhe von fünf bis sechs Fuss über der Mitte des Experimentirtisches wird einer der grössten Glastrichter mittelst Draht von der Zimmerdecke *umgekehrt suspendirt*. *Ein* Gasbrenner wird nun in der Mitte des nach unten gerichteten Theiles des Trichters fixirt, und zwar in der Weise, dass beim Anzünden des Gases die Flamme sich in einer horizontalen Ebene befindet. Es wäre eine einfache Sache einen für diesen Versuch speciell bestimmten Brenner ein für alle Mal einzurichten.

Es ist nur nöthig, die Seifenblasen sich ungefähr senkrecht unter dem Trichter von der Pfeife losreissen zu lassen. Sie kommen dann ganz sicher in Berührung mit der Flamme, und es ist natürlich weiter nichts nöthig. Enthalten die Blasen Wasserstoff, so füllt sich der ganze Trichter manchmal mit der Flamme. Der Versuch lässt sich leicht ausführen, und der Erfolg ist sicher.

---

51. Hermann W. Vogel: Ueber die Nachweisung von Kohlenoxydgas.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Im vorigen Jahre publizirte ich eine sehr einfache Methode der Nachweisung kleiner Mengen Kohlenoxydgases mittelst Blut, welche auf der bekannten Spektralreaktion fusste [1]).

Die neuerdings aufgetauchte Frage über die Schädlichkeit der Luftheizungen und der durch Hrn. Kaisers Versuche hervorgerufene Verdacht, dass dieselben z. Th. auf einen CO-Gehalt der Heizluft zurückzuführen sei, war die Veranlassung, dass mir von Seiten des Berliner Magistrats der Auftrag ertheilt wurde, die verdächtige Luft verschiedener geheizter Zimmer Berliner Schulen mittelst der beschriebenen einfachen Methode auf Kohlenoxydgas zu untersuchen.

Es ist, wie ich bereits nachgewiesen hatte, mit Hülfe derselben möglich, 0.4 pCt. Kohlenoxydgas mit Sicherheit zu erkennen.

In Gemeinschaft mit Herrn Sanitätsrath Reincke und Herrn Professor A. Müller wurden Versuche in zwei Schulen mit Ofenheizung und in zwei Schulen mit Luftheizung gemacht, nachdem betreffende Heizungen zuvor kräftig angefeuert worden waren.

Die zu untersuchende Luft wurde mittelst Kautschukgebläses und Bleirohr abgesaugt und in eine Flasche geblasen, worin sich ein paar Cubc. sehr stark verdünnten Blutes befanden, die dann spectroskopisch untersucht wurden.

Weder in der Luft aus der Röhre eines Kachelofens, noch in der Luft, welche zwischen dem Mantel eines Meidinger'schen Füllofens abgesogen war, konnte bei diesen Versuchen Kohlenoxyd nachgewiesen werden. Ebensowenig fand sich solches in der Luft aus den Heizkanälen der beiden Luftheizungen.

Gegen diese Versuche kann jedoch der Einwand erhoben werden, dass gedachte Probe für kleine Mengen Kohlenoxydgases nicht empfindlich genug sei. Pettenkofer erklärt bekanntlich die Luft, die nur 1 pCt. Kohlensäure enthält, für schlecht und untauglich zu längerem Aufenthalt, und da man den Kohlenoxydgehalt einer schlechten Luft wohl füglich nicht höher annehmen darf als den Kohlensäuregehalt, so würde allerdings die Blut-Probe der hinreichenden Empfindlichkeit ermangeln.

Ich versuchte deshalb, ob es möglich sei, die Empfindlichkeit derselben noch zu steigern. Eine Literflasche wurde successive mit 2 bis 5 Cubc. eines Gemenges von gleichen Theilen CO_2 und CO dann mit Luft gefüllt und die Blut-Probe gemacht. Das Resultat war, dass erst bei einem Gehalt von 2.5 pro mille an Kohlenoxyd

[1]) Siehe diese Berichte X, 792 und mein Handbuch der praktischen Spektralanalyse, S. 375.

die Reaktion des letzteren deutlich hervortrat. Dieselbe Menge CO-Gas aber, welche mit 1000 Cub. Luft verdünnt, nicht mehr erkannt wurde, d. i. 2 Cubc., konnte bei der Verdünnung mit nur 100 Cc. Luft mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Diese Beeinträchtigung der Genauigkeit der Probe bei Gegenwart von viel Luft kann z. Th. auf Verminderung der Spannung des CO, z. Th. aber auch auf Wirkung der grossen Menge Sauerstoff zurückgeführt werden, welche, wie Liman gezeigt hat, wohl im Stande ist, das Kohlenoxydhämoglobin in Sauerstoffhämoglobin überzuführen.

Durch Versuche wies ich nach, dass in der That die Gegenwart von Sauerstoff die Empfindlichkeit der Probe beeinträchtigt. Ein Liter Wasserstoffgas wurde mit 2 Cubc. des CO-haltigen Gasgemenges versetzt. Diese kleine Menge CO, welche gemengt mit Luft nicht mehr nachweisbar war, konnte im Gemenge mit Wasserstoff sehr gut erkannt werden. Reiner Wasserstoff wirkte nicht auf Blut. Bei Abwesenheit von Sauerstoff ist somit noch 1 pro mille CO nachweisbar. Es würde demnach für sehr genaue Proben auf Kohlenoxydgas in Zimmerluft nöthig sein, die Luft zu desoxygenisiren.

Ich versuchte solches nach Liebig mittelst Pyrogallussäure und Kalilösung. Luft mit dieser Lösung geschüttelt verliert schon in fünf Minuten fast allen Sauerstoff. Leider aber zeigte sich die bereits bekannte Thatsache, dass sich durch Einwirkung von Luft auf Pyrogallussäure Kohlenoxydgas bildet. Dieses war deutlich mittelst Blut in der desoxygenisirten Luft nachweisbar. Somit ist das gedachte Reduktionsmittel nicht für bewussten Zweck verwendbar.

Eine Lösung von Eisenvitriol, mit Kali versetzt desoxygenisirt die Luft viel langsamer, bietet aber die Gefahr einer Kohlenoxydverunreinigung nicht dar. Es ist jedoch die Frage, ob man für hygiënische Zwecke wirklich nöthig hat, die Grenzen der Empfindlichkeit der genannten CO-Probe noch weiter hinauszurücken.

Ich glaube, diese Frage verneinen zu dürfen.

Wenn eine, eine sehr geringe Menge CO enthaltende, Zimmerluft nicht mehr im Stande ist, auf das im höchsten Grade verdünnte Blut, welches bei der CO-Probe zur Anwendung kommt, zu reagiren, so ist diese Luft auch nicht im Stande, das viel konzentrirtere Blut der menschlichen Lungen zu vergiften. Die grosse Menge Sauerstoff bildet hier das natürliche Gegengift und halte ich die Gegenwart kleinerer Mengen CO in der Luft als 2.5 pro mille entschieden nicht für schädlich; ja vielleicht dürfte der menschliche Organismus noch mehr vertragen, denn Thatsache ist es, dass im Tabaksdampf, der doch von Millionen verschluckt wird, sich mit leichter Mühe mittelst der Blutprobe CO nachweisen lässt, und dass dieses, nach der Stärke der Reaktion zu urtheilen, in grösserer Menge als 2.5 pro mille darin enthalten ist. Man hat somit zweifellos die Schädlichkeit minimaler Mengen

des CO überschätzt. Zeigen sich bei Heizungen irgend welche nachtheilige Wirkungen, so dürften diese in vielen Fällen auf andere Ursachen zurück zu führen sein als auf den Gehalt an CO.

Berlin, im Januar 1878.

---

52. Julius Hessert: Ueber das Phtalid (Phtalaldehyd) und das Mekonin.

(Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften in München.[1])

(Eingegangen am 31. Januar.)

In einer früheren Mittheilung über den Phtalaldehyd[2]) habe ich das Verhalten dieses Körpers beschrieben und daraus den Schluss gezogen, dass ihm unmöglich die Formel $C_6H_4(COH)_2$ zukommen könne. Andererseits habe ich es aber unterlassen, eine bestimmte Ansicht über seine Natur auszusprechen, weil es schwierig schien, alle Reactionen mit einer der denkbaren Formen in Einklang zu bringen. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich nun herausgestellt, dass die Bedenken, welche mich verhindert hatten, aus dem Verhalten des Phtalaldehyds gegen Alkalien die einfache Folgerung zu ziehen, dass dieser Körper ein lactidähnliches Anhydrid von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \Big\rangle O$$

sei, unbegründet sind, und dass derselbe daher vollständig dem Mekonin entspricht, für welches Beckett und Alder Wright[3]) bereits im Jahre 1876 die Formel

$$C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} CH_2 \\ CO \\ (OCH_3)_2 \end{matrix} \right. \Big\rangle O$$

aufgestellt haben. Der bisher Phtalaldehyd genannte Körper ist daher jetzt als Anhydrid der Benzolorthoalkoholsäure

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_2(OH) \\ CO(OH) \end{matrix} \right.$$

zu betrachten, wofür ich der Kürze halber die Bezeichnung „Phtalid" vorschlage.

Phtalid und saures schwefligsaures Natron.

Kolbe und Wischin[4]) sagen in ihrer Notiz über den Phtalsäurealdehyd:

---

[1]) Der Akademie vorgelegt in der Sitzung vom 5. Januar 1878.
[2]) Diese Berichte X, 1445.
[3]) Journ. of the Chem. Soc. 29, 281.
[4]) Zeitschr. f. Chemie [2] 2, 315.

„Wird die warme, wässerige Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natron vermischt, so gesteht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer aus langen, zarten, seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse, wahrscheinlich schwefligsaures Phtalsäure-Aldehyd-Natron."

Diese Angabe war es, welche hauptsächlich dazu beigetragen hat, dass ich dem Phtalid trotz seines von den Aldehyden so abweichenden Verhaltens doch längere Zeit die oben angeführte Formel nicht zuschreiben zu können glaubte. Erst nach meiner ersten Publication studirte ich diese Reaction genauer und fand, dass die Angabe auf einem Irrthum beruht, die ausgeschiedenen Nadeln bestehen aus unveränderter Substanz und Aether entzieht dieselbe der Lösung vollständig.

Entstehung des Phtalids aus Phtalsäurechlorid.

Die Bildung eines wie das Phtalid zusammengesetzten Körpers bei der Reduction des Chlorids hat auf den ersten Blick etwas Befremdendes, lässt sich aber leicht erklären, wenn man sich der Beobachtungen von Baeyer[1]) über das Verhalten von Jodwasserstoff gegen Säurechloride erinnert. Dieses Reagens wirkt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur im Allgemeinen auf Säurechloride z. B. auf Benzoylchlorür nicht ein, reducirt dagegen augenblicklich das Phtalsäurechlorid. Offenbar liegt der Grund dieses verschiedenen Verhaltens in der gegenseitigen Einwirkung der in der Orthostellung befindlichen COCl-Gruppen. Ist jedoch die eine dieser Gruppen reducirt, so hört für die andere diese Beeinflussung auf und sie befindet sich nun unter denselben Bedingungen, wie das COCl im Benzoylchlorür. Die eine Gruppe wird dabei sofort in die Alkoholgruppe verwandelt, welche sich mit dem intact gebliebenen COCl zum Anhydrid vereinigt:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2(OH)\\CO\,Cl\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\}>O$$

Benzolorthoalkoholsäure. Die in der ersten Mittheilung beschriebene Phtalaldehydsäure, welche bei der Behandlung von Phtalid mit Alkalien entsteht und beim Kochen mit Wasser oder beim trocknen Erhitzen auf 118° wieder in Phtalid übergeht, ist Benzolorthoalkoholsäure von der Zusammensetzung $C_6H_4.CH_2(OH).CO.(OH)$, wie aus dem Verhalten des Phtalids gegen wässerige Jodwasserstoffsäure unzweifelhaft hervorgeht.

Verhalten des Phtalids gegen Jodwasserstoffsäure.

Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° wirkt in der Kälte nicht auf Phtalid ein, wohl aber schon bei gelindem Erwärmen. Wird

[1]) Diese Berichte X, 123.

Phtalid mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich Orthotoluylsäure, welche der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Zur Reinigung wurde das ätherische Extract mit kohlensaurem Ammoniak geschüttelt, aus letzterem die Säure durch Salzsäure ausgefällt und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 102—103° (Fittig 102°) und zeigt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Orthotoluylsäure:

	Ber. f. $C_6H_4.CH_3.COOH$	Gefunden.
C	70.59	70.48
H	5.88	5.84.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Phtalid}}{C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>O} + H_2 = \underset{\text{Orthotoluylsäure.}}{C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO(OH)\end{matrix}}$$

Verhalten des Phtalids gegen Anilin: Phtalidanil.

Die in der ersten Mittheilung beschriebene Anilinverbindung von der Zusammensetzung $C_{14}NOH_{11}$ entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>O + C_6H_5(NH_2) = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>NC_6H_5 + H_2O.$$

Hiermit stimmt das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel vollständig überein. Chromsäure in Eisessig gelöst, giebt nämlich beim Erwärmen Phtalanil

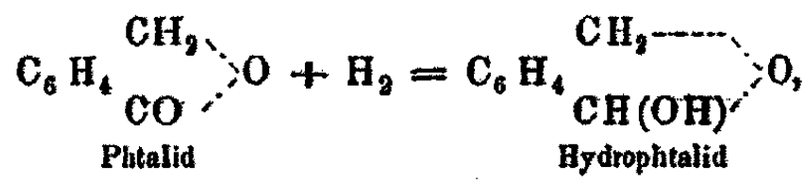
$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>NC_6H_5$$

und alkalische Permanganatlösung beim längeren Kochen Phtalanilsäure.

Hydrophtalid. Natriumamalgam wirkt wie bereits a. a. O. angegeben auf Phtalid in alkalischer Lösung nicht reducirend ein, indem nur Benzolorthoalkoholsäure gebildet wird. In saurer Lösung entsteht dagegen als Hauptprodukt ein syrupartiger Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$, das Hydrophtalid. Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der diese Reduction von Statten geht, schien anfangs gegen die oben angenommene Formel des Phtalids zu sprechen, weil diese in Bezug auf die Anordnung des sauerstoffhaltigen Theils dem Benzoësäurebenzyläther entspricht, von dem man ebensowenig, wie von den anderen Aethern der Benzoësäure wusste, dass er leicht reducirbar sei. Indessen hat sich auch diese Schwierigkeit dadurch gehoben, dass, wie Hr. Baeyer mir mitgetheilt hat, der Benzoësäureäthyl- und phenyläther durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung sehr leicht reducirt wird, eine Reaction, welche allgemeinerer Natur

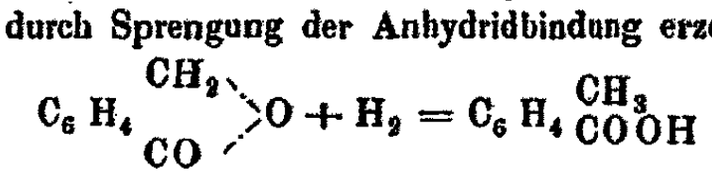
zu sein scheint, da auch der Phtalsäureäthyl- und phenyläther sich ähnlich verhält. Diese Neigung, Wasserstoff aufzunehmen, kann übrigens nicht überraschen, da auch die freie Benzoësäure nach Herrmann [1]) durch Natriumamalgam in saurer Lösung reducirt und zum grössten Theil in Benzylalkohol übergeführt wird.

Da nach den allerdings nur vorläufigen Versuchen die Wasserstoffaddition bei den Aethern der Benzoësäure nicht von dem Anhydridsauerstoff, sondern von der CO-Gruppe abhängt, so kann es kaum zweifelhaft sein, dass die Reduction des Phtalids durch Natriumamalgam in saurer Lösung nach folgender Gleichung verläuft:



Phtalid — Hydrophtalid

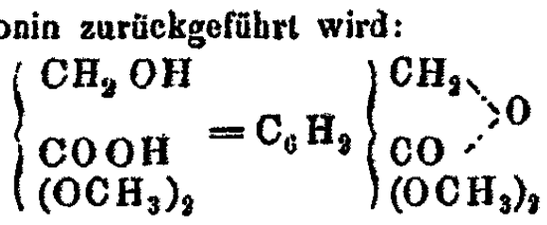
während Jodwasserstoff die mit dem Hydrophtalid isomere Orthotoluylsäure durch Sprengung der Anhydridbindung erzeugt:



Phtalid — Orthotoluylsäure.

Dimethoxylirte Benzolorthoalkoholsäure (Mekoninsäure).

Beckett und Alder Wright haben a. a. O. die Löslichkeit des Mekonins in Alkalien dadurch erklärt, dass dasselbe Wasser aufnimmt unter Bildung einer Alkoholsäure, welche bei der Abscheidung durch eine stärkere Säure sofort wieder unter Verlust des gebundenen Wassers in Mekonin zurückgeführt wird:



Meines Wissens haben weder die genannten Autoren noch andere Chemiker ein Salz dieser hypothetischen Säure, welche man auch Mekoninsäure nennen kann, untersucht, ich habe deshalb diese Lücke auszufüllen gesucht. Löst man Mekonin in Barytwasser und verdampft die Lösung nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man ein gummiartiges Barytsalz der Mekoninsäure von der Zusammensetzung

$$[C_6H_2(OCH_3)_2(CH_2OH)CO_2]_2Ba.$$

	Gefunden.	Berechnet.
Ba	24.46	24.51.

Die Mekoninsäure ist also, wie die Theorie es verlangt, eine einbasische Säure.

[1]) Liebig's Ann. 182, 75.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich, und giebt beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure Mekonin, es findet hier also die Wasserabspaltung leichter statt als beim Phtalid. Mit Silbernitrat und Kupferchlorid giebt die concentrirte Lösung des Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

53. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die katalytische Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure oder Ameisensäure.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Im Anschluss an die S. 2102 des vorigen Jahrgangs der Berichte veröffentlichten Untersuchungen über die eigenthümliche Wirkung, welche verhältnissmässig kleine Quantitäten von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemenge gleicher Molekulargewichte Brom und Essigsäure ausüben, haben wir zur Vervollständigung noch einige weitere Beobachtungen nachzutragen.

Als eines der wichtigsten Resultate, zu denen wir in der letzten Zeit gelangt sind, erscheint uns die Thatsache, dass die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs nicht allein die Bildung eines Additionsproduktes veranlasst, sondern auch die substituirende Wirkung des Broms auf die Essigsäure begünstigt.

Wie uns directe Versuche gezeigt haben, wirken Brom und Essigsäure selbst bei 40stündigem Erhitzen im Wasserbade nicht auf einander ein. Die Mischung der beiden Körper besitzt nach wie vor dem Erhitzen dieselbe dunkle, undurchsichtige Farbe und beim Oeffnen der Röhre ist nicht der mindeste Druck zu bemerken. Wird jedoch der Brom-Essigsäuremischung eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so lässt sich schon nach 6stündigem Erhitzen eine sehr deutliche Einwirkung wahrnehmen. Die Mischung ist viel heller und ganz durchsichtig geworden und beim Aufblasen der Röhre vor der Lampe entweicht Bromwasserstoff in Strömen und unter heftigem Druck. Bei einem zweiten Versuche, in der gleichen Weise unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff ausgeführt, wurde schon nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade die Röhre zertrümmert, ein Beweis, dass schon innerhalb dieser kurzen Zeit die Substitution von Wasserstoff durch Brom zum grössten Theile vor sich gegangen war.

Bei diesen Versuchen haben wir weiter die Beobachtung gemacht, dass bei genügend langem Erhitzen im Wasserbade die Bildung

des Essigsäuredibromids auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff stattfinden kann. Als wir die nur mit Brom und Essigsäure beschickte Röhre, welche nach etwa 40stündigem Erhitzen im Wasserbade keine Veränderung zeigte, wieder zuschmolzen und aufs Neue einen Tag im Wasserbade erhitzten, war nach dem Erkalten der Inhalt vollkommen zu den nadelförmigen Krystallen des Essigsäuredibromids erstarrt.

Um diese eigenthümliche Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffs noch näher kennen zu lernen und überhaupt die die Bildung des Dibromids und der Monobromessigsäure bedingenden Umstände genauer festzustellen, haben wir eine grössere Anzahl von Versuchen theils ohne, theils mit wechselnden Mengen Schwefelkohlenstoff ausgeführt.

In 8 mit den fortlaufenden Nummern I bis VIII bezeichneten Röhren wurden je 12 bis 15 Gr. der gleichen Mischung von wasserfreiem Brom und Eisessig gebracht. No. I und II wurden hierauf ohne Schwefelkohlenstoffzusatz zugeschmolzen.

No. III	erhielt	einen	Zusatz	von	1	Tropfen	CS_2
- IV	-	-	-	-	2	-	-
- V	-	-	-	-	5	-	-
- VI	-	-	-	-	10	-	-
- VII	-	-	-	-	20	-	-
- VIII	-	-	-	-	40	-	-

und wurden dann gleichfalls zugeschmolzen.

In allen mit Schwefelkohlenstoff versetzten Röhren wurde eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur, jedoch nur bei V bis VIII die Ausscheidung von festem Dibromid, wahrgenommen, während III und IV auch nach längerem Stehen die flüssige Beschaffenheit ihres Inhalts bewahrten. Alle 8 Röhren wurden hierauf gleichzeitig in demselben Wasserbade mehrere Tage hindurch ca. 8 Stunden lang erhitzt. Dabei zeigte sich Folgendes:

Nach dem ersten Tage schienen I, II und III vollständig unverändert zu sein, in IV hatte die Bildung der nadelförmigen Krystalle, in V, VI, VII und VIII die Substitution von Wasserstoff durch Brom stattgefunden.

Nach dem zweiten Tage waren nur noch I und II völlig unverändert, in III war der Inhalt erstarrt und in IV war die beginnende Substitution deutlich wahrzunehmen.

Nach dem dritten Tage (nur 4stündiges Erhitzen) erstarrte der Inhalt von III wieder vollständig, während in IV die Substitution als vollendet angesehen werden konnte.

Nach dem vierten Tage war auch in III die Bildung von Bromessigsäure eingetreten. I und II hatten bis dahin, sowie am Ende des fünften Tages ihren Inhalt nicht verändert; das Aussehen war

dasselbe geblieben wie zu Anfang des Erhitzens und beim Oeffnen der einen Röhre zeigte sich nicht der mindeste Druck. Erst am Ende des sechsten Tages, also nach etwa 45stündigem Erhitzen, war der Inhalt zu den nadelförmigen Krystallen des Essigsäuredibromids erstarrt.

Nach dem siebenten Tage begann auch hier die Bildung eines Substitutionsproduktes sich bemerkbar zu machen und nach dem achten Tage hatte der Inhalt eine weinrothe Farbe angenommen, und beim Oeffnen der Röhre entwich jetzt Bromwasserstoff unter heftigem Druck.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist die Anwesenheit des Schwefelkohlenstoffs nicht absolut nothwendig, weder zur Bildung des Bromadditions- noch des Substitutionsproduktes der Essigsäure, seine Gegenwart erleichtert aber die Bildung beider ausserordentlich, und zwar steht die Zeit ihrer Bildung in einem ganz bestimmten Verhältniss zur Menge des zugesetzten Schwefelkohlenstoffs.

Bei allen diesen Versuchen ging der Bildung von Monobromessigsäure die von Essigsäuredibromid voraus, und es scheint somit, als ob die beschleunigte Bildung von Monobromessigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff in der vorausgegangenen rascheren Bildung des Bromadditionsproduktes seinen Grund habe.

Wir haben bis jetzt immer angenommen, dass die beim längeren Erhitzen der Brom-Essigsäuremischung im Wasserbade in nadelförmigen Krystallen sich abscheidende Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie die unter Mitwirkung des Schwefelkohlenstoffs entstandene besitzt. Neuere Versuche lassen jedoch diese Annahme etwas zweifelhaft erscheinen.

Wie schon Hr. Steiner [1]) beobachtet hat, bildet sich beim Zusammentreffen von Brom und einer mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure eine krystallisirte Verbindung, welche gleichzeitig Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff enthält und für welche Steiner die Zusammensetzung

$$(C_2 H_4 O_2)_2 Br_2 . H Br$$

findet.

Wir können diese Beobachtung durchaus bestätigen und haben dieselbe nur insofern zu ergänzen, als wir fanden, dass auch Verbindungen der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff existiren, welche die beiden letzteren Bestandtheile in einem andern, als dem von Hrn. Steiner beobachteten Verhältniss enthalten. Wird die mit Bromwasserstoff gesättigte Essigsäure mit einer ungenügenden Menge Brom

[1]) Diese Berichte VII, 182.

versetzt, so scheiden sich in der Kälte orangegelbe, oft sehr schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle aus, welche schon im warmen Zimmer zerfliessen, und die, in den Kalkexsiccator gebracht, schon nach einer Stunde sich vollkommen verflüchtigt hatten. Es scheinen dies die von Steiner beobachteten Krystalle gewesen zu sein. Wird jedoch mehr Brom hinzugesetzt oder wird Bromwasserstoff in das Gemisch von Essigsäure und Brom hineingeleitet, so erstarrt die Mischung in der Kälte zu morgenrothen, harten, strahligen Krystallen, welche erst bei 39—40° schmelzen und sich im Kalkexsiccator, ohne sich so rasch zu verflüchtigen, trocknen lassen.

Bei der Analyse ergaben diese:

	Berechnet.	Gefunden.
HBr	18.4 pCt.	17.8 pCt.
Gesammt-Br	72.6 -	72.7 -

was der Formel

$$(C_2H_4O_2)_4 . Br_6 . (BrH)_2$$

entspricht.

Wir haben ausserdem gefunden, dass auch Chlorwasserstoff eine krystallisirte Verbindung mit Brom und Essigsäure einzugehen vermag, dass weiter Jod, Phosphor, Schwefel, Bromäthyl und wahrscheinlich noch viele andere Körper entweder gleich nach Zusatz oder nach eintägigem Erhitzen im Wasserbade mit der Brom-Essigsäuremischung krystallisirte Verbindungen hervorbringen. Es bleibt dabei noch zu untersuchen, ob das Festwerden des Röhreninhalts dem durch die Reaction bedingten Auftreten von Bromwasserstoff und der dann erfolgenden Bildung des Bromwasserstoff-Bromadditionsprodukts, oder wie es noch möglich sein kann, einer molekularen Verbindung der Essigsäure mit Brom und Bromjod resp. Bromphosphor, oder Bromschwefel, oder Bromäthyl etc. zuzuschreiben ist.

Wir dürfen ferner nicht zu erwähnen vergessen, dass die mittelst Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff gebildeten krystallisirten Verbindungen schon nach ein- bis zweitägigem Erhizen im Wasserbade in das Substitutionsprodukt der Essigsäure übergehen, sowie dass auch eine wässerige Bromwasserstoffsäure von 1.5 spec. Gew. beim Erhitzen mit der Brom-Essigsäuremischung zuerst das krystallisirte Additionsprodukt, und später Monobromessigsäure hervorruft.

Aus diesen Gründen ist aber auch die Identität des beim längeren Erhitzen von Brom mit Essigsäure gebildeten krystallisirten Produkts mit der durch Schwefelkohlenstoff verursachten und im Aeussern nicht zu unterscheidenden, festen Verbindung für uns zweifelhaft geworden, indem im ersteren Falle anstatt des Essigsäuredibromids ebenso gut die eine Verbindung der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff vorliegen könnte. Wir haben deshalb ausgedehntere Versuche unternommen, welche diese Frage endgültig entscheiden sollen.

Schliesslich mögen hier noch einige Versuche über die Verbindbarkeit des Broms mit Essigsäureäthylester und Ameisensäure ihre Erwähnung finden.

Brom und Essigester.

Dass Brom auf Essigester unter lebhafter Wärmeentwicklung und ohne Bildung eines Bromsubstitutionsprodukts einwirkt, wurde schon von Crafts [1]) beobachtet. Schützenberger [2]) zeigte dann, dass hierbei ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $(C_2 H_3 O_2 . C_2 H_5) . Br_2$ entsteht, welches als Analogon des Essigsäuredibromids betrachtet werden darf. Wir sind bei Wiederholung dieser Versuche zu ganz gleichen Resultaten gelangt, und wollen hier nur auf die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Verbindung auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff bildet, besonders aufmerksam machen.

Brom und Ameisensäure.

Zu unsern Versuchen diente die sogenannte „krystallisirte Ameisensäure". Eine titrimetrische Bestimmung ergab für dieselbe 96.7 pCt. reines Ameisensäurehydrat. Wird dieselbe mit Brom im Verhältniss gleicher Molekulargewichte zusammengebracht, so findet keine Mischung statt, sondern es zeigen sich auch nach dem heftigsten Schütteln deutlich abgegrenzt zwei beinahe gleich grosse Schichten eine untere, dunkel gefärbte, aus Brom, und eine obere, hellroth gefärbte, aus Ameisensäure bestehend. Auch nach wochenlangem Aufbewahren ist keine merkbare Veränderung im Aussehen und Volumen der beiden Schichten wahrzunehmen. Wird jedoch eine kleine Quantität Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, so tritt nach und nach eine Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten ein, und nach etwa 12 Stunden haben dieselben ein vollständig homogenes, dunkelrothes Aussehen angenommen, indem gleichzeitig eine stetige Gasentwicklung wahrzunehmen ist.

Um genauere Beobachtungen anstellen zu können, haben wir auch diese Versuche in zugeschmolzenen Röhren wiederholt, und können als Resultate folgendes angeben. Diejenigen Röhren, welche nur Ameisensäure und Brom enthalten, haben sich bis heute nicht gemischt, während in allen denjenigen Röhren, welche einen kleinen Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhielten, eine deutliche stetig fortschreitende Zunahme der obern Schichte wahrzunehmen war, bis über Nacht die Mischung vollständig eingetreten war. Wurde, nachdem dies geschehen, die Röhre geöffnet, so zeigte sich ein sehr beträchtlicher Druck, und unter den entweichenden Gasen konnte neben Bromwasserstoff viel Kohlensäure nachgewiesen werden. Wurde die Röhre wieder zugeschmolzen und nach einiger Zeit auf's Neue

[1]) Ann. Ch. Pharm. 129, 50.
[2]) Diese Berichte VI, 71.

geöffnet, so war wieder ein beträchtlicher Druck wahrzunehmen, und dieses wiederholte sich beim erneuten Zuschmelzen und Wiederöffnen beliebig lange. Dabei ist zu bemerken, dass die Röhren in einem ganz kalten Raum aufbewahrt wurden, in welchem die Temperatur nie über 10° C. stieg. In eine Kältemischung gebracht, konnte die Abscheidung einer krystallisirten Verbindung nicht beobachtet werden, während Brom und Ameisensäure so lange sich die Mischung nicht vollzogen hatte, leicht in derselben Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnten.

Diese Beobachtungen zeigen, dass auch bei der Ameisensäure unter dem Einfluss des Schwefelkohlenstoffs zunächst ein Additionsprodukt zu Stande kommt, sowie dass auch hier die substituirende Wirkung des Broms erleichtert wird; die Bildung einer Monobromameisensäure, die nicht existenzfähig zu sein scheint, lässt sich zwar nicht nachweisen, dafür treten aber ihre Dissociationsprodukte Bromwasserstoff und Kohlensäure auf.

Wir haben somit dieselben Verhältnisse wie bei der Essigsäure. Auch hier wirkt der Schwefelkohlenstoff als Bromüberträger und erleichtert dadurch die chemische Reaction. Auf welche Weise aber dies geschieht ist bis jetzt noch unaufgeklärt. Wir haben zwar Versuche angestellt, ob sich Verbindungen des Broms mit Schwefelkohlenstoff herstellen lassen, da es uns nicht unwahrscheinlich erschien, dass der in demselben nur mit zwei Sättigungseinheiten gebundene Schwefel noch mehr Brom aufnehmen kann, allein es ist uns bis jetzt nicht gelungen, eine Verbindung in festen Verhältnissen zu isoliren.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, Januar 1878.

---

54. C. O. Ceoh: Ueber die Addition der Blausäure an Benzoylanilid.

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

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich nachgewiesen, dass sich bei gleichzeitiger Einwirkung von salzsaurem Anilin und Kaliumcyanid auf eine Lösung von Chloralhydrat ein Anilid bildet, welches sich in Folge einer eigenthümlichen Umlagerung des Chloralmoleculs als ein Anilid [2]) der Dichloressigsäure ergab.

Es war von Interesse zu versuchen, wie sich andere Aldehyde unter gleichen Umständen verhalten würden, namentlich, welche Umwandlungen Benzaldehyd bei Gegenwart von Kaliumcyanid und Anilin erfahre. Wenn man einer Mischung von alkoholischem Benzaldehyd und Anilin (oder salzsauren Anilin) unter Umrühren eine Lösung von

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. B. LXXV.
[2]) Diese Berichte X, 1265.

Kaliumcyanid hinzufügt, so trübt sich das Flüssigkeitsgemisch sogleich milchig, es entweicht Blausäure in Strömen und aus der Flüssigkeit scheidet sich alsbald ein schweres braunes Oel ab, welches mit Salzsäure behandelt zu krystallinischen, krümmeligen Krusten erstarrt.

Das Reactionsproduct ist in Alkohol und Aether löslich, es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in feinen gelben Nadeln, welche nach wiederholtem Abpressen zwischen Fliesspapier und mehrmaligem Umkrystallisiren als spröde, schneeweisse, atlasglänzende Nadeln erscheinen. Aus Aether krystallisirt die Substanz in sattgelben Warzen, sie ist in feinen, weissen Nadeln sublimirbar; mit Wasser fällt der Körper aus alkoholischen Lösungen in Flocken heraus, er ist im heissen Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln aus; er ist mit Wasserdämpfen destillirbar und wird auf diese Weise am besten vollkommen rein erhalten.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 82°; geschmolzen erstarrt sie in concentrischen, strahlenförmig gruppirten Krystallnadeln; sie ist unlöslich in Natronlauge und verdünnten Säuren, in der Hitze wird sie von diesen zerstört.

Analysirt gab die Substanz Werthe, welchen ein Körper von der Zuzammensetzung $C_{14}H_{12}N_2$ entspricht:

	Theorie.		Versuch.	
C_{14}	168	80.77	80.36	—
H_{12}	12	5.77	6.57	—
N_2	28	13.46	—	13.79
	208	100.00.		

Mit Rücksicht auf die zur Bildung dieses Körpers verwendeten Substanzen liegt die Annahme am nächsten, derselbe sei aus einem Molecul Anilin und einem Mol. Aldehyd, bei gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Anlagerung von Blausäure entstanden.

Es ergiebt sich dann nach der Gleichung:

$$C_7H_6O + C_6H_7N + CHN - H_2O = C_{14}H_{12}N_2$$

ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_{13}H_{11}N + CHN.$$

Eine Verbindung von der Formel $C_{13}H_{11}N$ ist bereits bekannt. Dieselbe wurde von Laurent und Gerhardt den aus Benzaldehyd und Anilin erhalten und ist von den genannten Chemikern als „Benzoylanilid“ [1]) bezeichnet worden.

Denselben Körper hat später H. Schiff [2]) untersucht. Dieser

[1]) Compt. rend. 1850. p. 117.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Supp. III. 186. p. 343.

Forscher verdoppelte die von Laurent und Gerhardt aufgestellte Formel und glaubte die Verbindung als Ditoluylendiphenyldiamin

$$= N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7 H_6 \\ C_7 H_6 \\ 2 C_6 H_5 \end{array} \right. = C_{26} H_{22} N_2$$

auffassen zu können.

Da sich der von mir aufgefundene neue Körper als ein Cyanhydrat des Benzoylanilids ansprechen lässt, so konnten für die Richtigkeit dieser Anschauungsweise Anhaltspunkte gewonnen werden, wenn es gelang, die Elemente der Blausäure dem Laurent-Gerhardt'schen Benzoylanilid hinzuzuaddiren. Zu diesem Behufe wurde der letztgenannte Körper nach H. Schiff's Vorschrift durch Zusammenbringen von Benzaldehyd und Anilin dargestellt. Beide Substanzen reagiren schon in der Kälte unter Wärmentwickelung und Wasserabspaltung auf einander und liefern ein in gelben Nadeln erstarrendes Krystallmagma.

Das Benzoylanilid ist in Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol löslich, aus alkoholischen Lösungen fällt es mit Wasser in Form krystallinischer Krusten heraus, es liefert aus Schwefelkohlenstoff eine gelbe in Nadeln strahlig krystallisirende Substanz, aus Aether krystallisirt es in Warzen, und setzt sich mit Wasserdämpfen destillirt in der Vorlage in Form krystallinischer Krusten und Drusen ab; es ist in heissem Wasser unlöslich, in Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 42°.

Leitet man in schmelzendes Benzoylanilid, welches sich in einem Destillationsapparat befindet, gasförmige Blausäure, so verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen die Dämpfe einer Substanz, welche in der Vorlage zu einem Gewirre zolllanger seideglänzender weisser Krystallnadeln erstarrt.

Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Substanz lassen sie als vollkommen identisch mit dem aus Benzaldehyd, Anilin und Cyankalium erhaltenen Körper erscheinen. Um jedoch die Bildung desselben auch noch durch die Einwirkung der Blausäure „in statu nascendi" auf das Benzoylanilid nachzuweisen, wurde letzteres mit einer Lösung von Kaliumcyanid in der Hitze zusammengebracht.

Sobald die Blausäure durch Zusatz von Salzsäure freigemacht wurde, schieden sich in der erkaltenden Flüssigkeit zolllange Nadeln der neuen Cyanverbindung aus.

Zum Ueberflusse wurde noch das Cyanhydrat des Benzoylanilids mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt. Es spaltete sich Blausäure ab, welche in der wässerigen Flüssigkeit nachgewiesen wurde, während sich eine gelbe im Rohre befindliche krystallinische Substanz als Benzoylanilid erwies.

Die Abspaltung der Blausäure aus dem Cyanhydrat des Benzoylanilid's gelingt übrigens auch durch einfaches Erhitzen desselben mit wässeriger Salzsäure.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass sich die Blausäure dem Benzoylanilid direct anlagert, ein Verhalten, welches ich auch bei anderen Aniliden, so wie nicht minder bei Toluididen zu erproben gedenke.

Benzaldehyd verhält sich demnach bei Gegenwart von Anilin und Kaliumcyanid anders als der Trichloraldehyd.

Versuche über das Verhalten anderer Aldehyde unter den angegebenen Umständen sind noch im Gange, und ich erwähne nur, dass ich aus dem Butylchloral eine schöne, krystallinische bei 145° schmelzende Substanz erhalten habe, in welcher das Chlor vollständig eliminirt ist. Ueber die Natur dieses Körpers behalte ich mir Mittheilungen vor.

---

55. C. O. Cech und B. Dehmel: Umwandlung des Cyanamids in Ammelid.

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

Von der Voraussetzung ausgehend, dass sich durch Einwirkung von Bromcyan auf Cyanamid das Dicyanimid bilden könnte, nach der Formel:

$$CH_2N_2 + CNBr = C_2HN_3 + HBr,$$

haben wir beide Substanzen in geschlossenen Röhren auf einander einwirken lassen.

Das hierzu verwendete, nach der Volhard'schen Methode [1]) durch Entschwefelung von Sulfoharnstoff dargestellte Cyanamid hatte etwa vierzehn Tage unter dem Recipienten der Luftpumpe gestanden und dürfte wohl zum Theil in das polymere Dicyandiamid verwandelt gewesen sein, obwohl es mit ammoniakalischem Silbernitrat noch deutlich die für das Cyanamid charakterische gelbe Fällung gab.

Die Darstellung des Cyanamids betreffend, wollen wir eine Beobachtung nicht unerwähnt lassen, welche theilweise wenigstens die verhältnissmässig geringen Ausbeuten an Cyanamid erklären könnte.

Kocht man nämlich das bei der Darstellung des Cyanamids gebildete Schwefelquecksilber mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, so erhält man beim Abdampfen der Lösung einen krystallinischen Körper, welcher mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, einen krystallinischen Niederschlag giebt. Dieser löst sich in der Hitze und liefert

[1]) Diese Berichte III, 100.

beim Erkalten der Lösung schöne, lange, seidenglänzende Nadeln, welche sich als Melamindiargentonitrat

$$(C_3H_6N_6 + 2AgNO_3)$$ [1]

erwiesen.

Behufs Darstellung des Dicyanimids wurde das Cyanamid mit einem Ueberschuss von Bromcyan im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Bereits nach einviertelstündigem Erhitzen verwandelte sich das Cyanamid in eine gelbe Masse, während sich nach dem Erkalten Bromcyan in langen Krystallen an den Wänden des Rohrs ansetzte. Bei weiterem Erhitzen, welches nicht die Dauer von zwei Stunden erreichte, war keine Veränderung mehr bemerkbar; als man die Röhren öffnete, wurde ein kaum wahrnehmbarer Druck beobachtet. Das noch im Rohre unverändert gebliebene Bromcyan wurde nun durch einen warmen Luftstrom ausgetrieben und das gelbe Reactionsproduct mit siedendem Wasser erschöpft und heiss filtrirt. Auf dem Filter blieb ein hellgelb gefärbter Körper, während sich aus dem wässerigen Filtrat beim Erkalten ein weisser Körper in dicken Flocken abschied und in der Lösung Bromammonium nachgewiesen werden konnte. Das gelbe in Wasser unlösliche Pulver löste sich in Natronlauge und wurde aus der Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Dauerte die Erhitzung des Rohres im Wasserbade länger als etwa zwei Stunden, so bildete sich stets eine graue Masse, welche eine geringere Menge der in Wasser unlöslichen Substanz lieferte, ein Zeichen, dass die Reaction eine tiefergehende gewesen war.

Der sich aus den wässerigen Lösungen in Flocken ausscheidende Körper liess sich nur sehr schwer filtriren und auswaschen und gab nach dem Trocknen minimale Mengen einer weissen amorphen Masse. Das in heissem Wasser nur sehr wenig lösliche weisse oder gelbliche Pulver löste sich in siedend heisser Salzsäure und schied sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischer Form als schneeweisses Pulver aus der Lösung ab. Dieses Pulver ist unlöslich in Aether, Chloroform und Alkohol.

Die Reinigung des Products durch Auflösen in Salzsäure ist mit erheblichem Verluste verbunden, weil offenbar ein Theil des Körpers hierbei zersetzt wird.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen.

Aus dem Filtrate schieden sich bei weiterem Eindampfen neben unkrystallinischen Krusten kleine Kryställchen von Chlorammonium aus, welches nur durch eine theilweise Zersetzung des ursprünglichen Reactionsproductes entstanden sein konnten. Die Substanz löst sich in warmer, concentrirter Schwefelsäure und scheidet sich auf Zusatz von

[1]) Diese Berichte VII, 288.

Ammoniak aus der Lösung wieder ab; sie löst sich in Natronlauge, in Ammoniak hingegen nur in geringem Maasse.

Das unlösliche weisse Pulver gab bei 100° getrocknet folgende analytische Zahlen, welche einem Körper von der Zusammensetzung

$$C_3 H_4 N_4 O_2$$

entsprechen:

	Theorie.		Versuch.			
C_3	36	28.12	27.87	28.24	28.57	—
H_4	4	3.12	3.98	3.79	—	—
N_4	56	43.73	—	—	—	43.28
O_2	32	25.03	—	—	—	—
	128	100.00.				

Formel und Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers führen unzweifelhaft zu der Ueberzeugung, dass derselbe nichts anderes sei als Ammelid, obwohl die Wasserstoffbestimmungen etwas hoch ausgefallen sind.

Aus den beschriebenen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das Bromcyan ohne Einwirkung auf Cyanamid ist, dass sich letzteres durch die Einwirkung der Wärme Anfangs zu einem mit dem Melamin isomeren Körper polimerisirt, welcher alsdann unter dem Einfluss des Wassers bei der Behandlung mit Salzsäure in Ammoniak und Ammelid übergeht.

Das neben dem Ammelid beobachtete Bromammonium verdankt seine Entstehung der Einwirkung des Wassers auf das unveränderte Bromcyan, welches hierbei bekanntlich in Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Correspondenzen.

56. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 190. 3) theilt zunächst Hr. Wislicenus seine ausführlichen Untersuchungen über „die Spaltung des Acetessigäthers und seiner Alkylsubstitutionsproducte durch Basen" mit. Die Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchungen, dass nicht nur die Spaltung in ein Keton, CO_2 und C_2H_6O, sondern stets auch in zwei Säuren (von denen die eine $C_2H_4O_2$) und in letzterem Sinne um so mehr erfolge, je concentrirter die Lösung der Base und in je grösserem Ueberschusse dieselbe angewendet wird, sind bereits den Mitgliedern durch den Bericht über die Naturforscherversammlung in München (X, 2226) bekannt geworden.

Ebenso ist die folgende Abhandlung des Hrn. Homann über die Natur des Quercits, nach welcher der Quercit ein fünfwerthiger Alkohol, $C_6H_7(OH)_5$, ist, von Hrn. Wislicenus bereits vor längerer Zeit (VIII. 1039) in kurzem Abriss den Mitgliedern der chem. Ges. mitgetheilt worden.

Darauf beschreibt Hr. L. Limpach Oxydationsprodukte der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, welche er aus Oelsäurebibromid und KHO nach der von Overbeck gegebenen Vorschrift dargestellt hat. In Uebereinstimmung mit Overbeck, dessen Untersuchung Hr. Limpach wiederholt hat, konnte er leicht die Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$ (Schmelzp. 86°) und die sog. Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ (Schmelzp. 106°) in reinem Zustande darstellen. Dagegen gelang es ihm nicht, den von Overbeck beschriebenen Aldehyd der Azelaïnsäure, die Azelaldehydsäure $C_9H_{16}O_3$ zu gewinnen. Dafür fand er als Oxydationsproducte noch auf Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ und Nitroso-Pelargonsäure

$$C_9H_{18}O_2(NO)_2.$$

In demselben Laboratorium hat Hr. W. Rohn den Isobutylacetessigäther genauer untersucht. Auf bekannte Weise dargestellt siedet derselbe bei 217—218° und liefert bei der Zersetzung mit Barytwasser neben CO_2 etc. Isamylmethylketon

$$CH_3 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH(CH_3)_2$$

und Isobutylessigsäure oder Isocapronsäure. Das Keton, bereits von Mixter (Ber. VII, 299) beschrieben, siedet bei 144° und wird durch Chromsäuregemisch zu $C_2H_4O_2$ und Isovaleriansäure oxydirt, durch Natrium zum Methylisamylcarbinol

$$CH_3 \cdots CH(OH) \cdots C_5H_{11}$$

und zum Diisobutylpinakon

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdots C(OH) \cdots C_5H_{11} \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3 \cdots C(OH) \cdots C_5H_{11} \end{array}$$

reducirt. Das Carbinol siedet bei 148—150°, hat das sp. G. 0.8185 bei 17° und riecht fuselig. Sein Acetat (Sdp. 166—168°) riecht höchst angenehm nach Rosen und Hyacinthen, sein Chlorid siedet bei 135—137° und sein Jodid unter theilweiser Zersetzung in Heptylen zwischen 165—175°.

Die Isocapronsäure ist der Capronsäure sehr ähnlich und siedet bei 198.6—199.8°.

Endlich hat Hr. Michler aus Acetessigäther und Monochloressigäther die Tricarballylsäure synthetisch dargestellt. Das Natriumderivat des Acetbernsteinsäureäthers

$$CH_3 \cdots CO \cdots CH\begin{cases} CH_2 \cdots CO_2H_2 \\ CO_2H \end{cases}$$

lieferte natürlich mit Chloressigäther den Acettricarballylsäureäther,

der schon bei der Destillation sich in Tricarballylsäureäther zersetzte. Die Spaltung mit KHO ergab bessere Ausbeute.

Hr. A. Wischnegradsky beschreibt seine Versuche zur Aufklärung der Constitution der verschiedenen Amylene und Amylalkohole, welche der Gesellschaft durch die Correspondenz aus St. Petersburg (Ber. X, 81, 405.) bereits bekannt gemacht worden sind.

Die von den HH. E. Reichard und E. v. Sommaruga in den Berichten (X, 432) angekündigte Untersuchung über die Einwirkung von NH_3 auf Isatin hat Letzterer allein fortgesetzt und beschrieben. Er erhielt 1) Isatindiamid, $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$, schwer löslich in Alkohol, isomer mit dem von Laurent auf demselben Wege gewonnenen Imesatin. 2) einen in Alkohol leicht löslichen, krystallisirenden Körper $C_{16}H_{14}N_6O_3$ und endlich 3) ein Harz $C_{16}H_{11}N_3O_2$. Hr. v. Sommaruga knüpft daran Bemerkungen über die gebräuchlichen Constitutionsformeln des Indigo und seiner Derivate.

In Dingler's Journal (Bd. 226, Heft 6) theilt Hr. Bode zwei von Hrn. Brasack ausgeführte Varechanalysen mit von Cudillero und von Gijon:

	Cudillero.	Gijon.
Unlöslicher Rückstand	35.02 pCt.	60.39 pCt.
Lösliche Salze	62.90 -	36.60 -
Verlust und H_2O	2.08 -	3.01 -

Beim Varech von Gijon werden die Pflanzen in Sandgruben eingeäschert, daher der hohe Gehalt an unlöslichen Salzen, die Asche von Cudillero dagegen wird in Felsgruben dargestellt. Letztere bildet eine compacte harte Masse, ähnlich der Rohsoda.

Die löslichen Salze bestanden:

	Cudillero.	Gijon.
K_2SO_4	9.79 pCt.	28.87 pCt.
$CaSO_4$	0.79 -	1.67 -
KCl	57.00 -	33.68 -
NaCl	27.08 -	28.37 -
Na_2S	1.21 -	—
Na_2CO_3	2.93 -	3.93 -
NaJ	1.16 -	2.96 -

Hr. Todesco giebt daselbst einen Beitrag zur Theorie der Leimung des Papiers mittels vegetabilischen Leimes, d. h. mit Harz und schwefelsaurer Thonerde. Seiner Ansicht nach ist die schwefelsaure Thonerde nicht nur nothwendig, weil sie anticapillarisch wirke und gerade die Verbindung von Harz mit Thonerde die Leimung bedinge, sondern muss das Thonerdesulfat im Ueberschuss angewendet werden, da Harz und Thonerde nur unvollkommen sich verbinden. Mit Harz allein könnte man zwar auch leimen, man müsste jedoch eine alkoholische Harzlösung anwenden und das Papier wird dadurch gelb.

Hr. Krieger beschreibt einen Apparat zur Extraction des Kalks aus Knochenkohle mittelst Kohlensäure. Endlich giebt Hr. Lunge eine Formel für die Berechnung des verbrannten Schwefels aus dem Sauerstoffgehalt der Bleikammer-Austrittsgase.

In den Annalen der Physik und Chemie (N. F. Bd. II, Heft 4) giebt Hr. C. Rammelsberg Analysen vom Aeschinit und Samarskit als Fortsetzung seiner grösseren Arbeit über die Tantalite und Niobite. Der Aeschinit, welcher von Marignac und von Hermann bereits untersucht worden ist, enthielt Niobsäure 32.51 pCt., Titansäure 21.20 pCt., Thorsäure 17.55 pCt., Ceroxyd (La, Di) 19.41 pCt., Yttererde (Er.) 3.10 pCt., Eisenoxyd 3.71 pCt., Kalk 2.50 pCt. Daraus berechnet er die Formel desselben:

$$R_2\,Nb_2\,(Ti,\ Th)_3\,O_{14},$$

wobei R_2 (Cer, Yttrium, Eisen) sechswerthig sind, oder

$$R_2\,O_3\,.\,Nb_2\,O_5,\ 3\,(Ti,\ Th)\,O_2.$$

Vom Samarskit hat Hr. Rammelsberg zwei Sorten untersucht, einen vom Ural (A) und einen anderen aus Nordamerika (Mitchell County, N.-Carolina), (B). Er fand:

	A	B
Kieselsäure	— pCt.	0.56 pCt.
Titansäure	1.08 -	— -
Zinnsäure	0.22 -	0.16 -
Niobsäure	55.34 -	41.07 } 55.43 pCt.
Tantalsäure	— -	14.36 }
Yttererde	8.80 -	6.10 pCt.
Erbinerde	3.82 -	10.80 -
Ceroxyd	4.33 -	2.37 -
Uranoxyd	11.94 -	10.90 -
Eisenoxydul (MnO) .	14.30 -	14.61 -

und berechnet daraus die Formel

$$\left\{\begin{matrix} 8\,R_2\,Nb_6\,O_{21} \\ R_2\,U_5\,O_{21} \end{matrix}\right\}$$

Hr. Ostwald liefert daselbst einen Nachtrag zu seinen volumchemischen Studien, über welche zum Theil in dem vorigen Hefte referirt worden ist. Es ist ihm nämlich gelungen, die Unabhängigkeit der relativen Affinität der Salpeter- und der Salzsäure von der Temperatur und von der Basis auf einem vom volumchemischen völlig verschiedenen Wege nachzuweisen. Wird eine Lösung von $CaCl_2$ oder von $Ca(NO_3)_2$ mit einer äquivalenten Menge freier Oxalsäure versetzt, so wird nicht aller Kalk gefällt werden, da die freigewordenen Säuren einen Theil in Lösung halten. Da die relative Affinität $HCl : HNO_3 = 0.97$ (s. daselbst), also nahezu gleich 1 gefunden worden war, so musste beim $Ca(NO_3)_2$ die gelöste Menge dieselbe

sein wie beim $CaCl_2$ und durfte sich mit der Temperatur nicht ändern. Er fand nun das Verhältniss der Affinitäten $HCl : HNO_3$ bei 18° = 0.989, bei 100° = 0.964, also fast übereinstimmend mit der obigen Zahl.

---

57. W. Gibbs, aus Amerika, im Januar 1878.

J. P. Cooke hat das Atomgewicht des Antimons von Neuem bestimmt und zwar mit einem ausserordentlichen Aufwand von Zeit und Mühe. Er bestimmte in der ersten Reihe seiner Versuche das Gewicht des Schwefelantimons, Sb_2S_3, welches von einer gewogenen Menge reinen Antimons erhalten wurde. Das Atomgewicht des Schwefels wurde als 32 angenommen. Das Schwefelantimon, Sb_2S_3, wurde bei 180° C. in der rothen und bei den meisten Versuchen ebenfalls in der grauen Modification bei 210° C. getrocknet. Als Mittel von dreizehn Versuchen bei denen das Schwefelantimon bei 180° C. getrocknet war, erhielt Cooke die Zahl 119.994 und als Mittel der elf bei 210° C. getrockneten Mengen, die Zahl 120.295. Er überzeugte sich bei jedem Versuche, dass kein freier Schwefel vorhanden war und eliminirte mit grösster Sorgfalt die Fehlerquellen. In einer zweiten Reihe von siebzehn Versuchen bestimmte Cooke den Procentgehalt des Chlors im Chlorantimon, $SbCl_3$, und erhielt für das Atomgewicht des Antimons als Mittel die Zahl 121.94, welche fast vollständig mit den Resultaten von Dumas und Dexter übereinstimmt. Hierbei wurde das Atomgewicht des Chlors als 35.5 und dasjenige des Silbers als 108 angenommen. Da jede Reihe gut übereinstimmende Zahlen ergab, während die Resultate der beiden Reihen sehr von einander abwichen, so hielt es Cooke für nothwendig, das Atomgewicht des Schwefels zu prüfen. Er reducirte daher Schwefelsilber bei einer niedrigen Rothglühhitze in einem Strom von reinem trocknen Wasserstoff und erhielt so als Mittel von fünf Bestimmungen die Zahl 32.158, wenn Ag = 108 oder 32.137, wenn Ag = 107.93. Stas erhielt für Schwefel 32.074 wenn Ag = 107.93. In einer vierten Reihe bestimmte Cooke den Procentgehalt des Broms in reinem Bromantimon, $SbBr_3$, und erhielt genau die Zahl 120 als Mittel von funfzehn Versuchen. Hierbei macht es keinen merkbaren Unterschied ob man Brom und Silber respectiv als 80 oder als 79.952 und 107.93 annimmt. Aus sieben Versuchen mit Jodantimon erhielt Cooke die Zahl 120 wenn Jod = 127 und Ag = 108, oder 119.95 für I = 126.85 und Ag = 107.93.

Man sieht aus diesen Resultaten, dass die Versuche mit Schwefelantimon, Bromantimon und Jodantimon gerade auf die Zahl 120 führen, während Dumas und Cooke bei den Analysen des Chloranti-

mons die Zahl 122 erhielten. Es gelang Cooke endlich die Ursache dieser Abweichung auszufinden, indem er zeigte, dass trotz allen Bemühungen das Antimonchlorid immer eine kleine Menge Oxychlorid SbOCl enthielt. Aus allen Versuchen zieht Cooke den Schluss, dass das Atomgewicht des Antimons sehr wahrscheinlich nicht merklich von 120 abweicht, wenn man Schwefel = 32 annimmt. Die ganze Abhandlung ist reich an werthvollen und interessanten Beobachtungen.

Ueber die Haloid-Antimonverbindungen. Cooke hat auch die verschiedenen Haloidverbindungen des Antimons einem detaillirten Studium unterworfen. Antimonchlorid, $SbCl_3$, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, oder beim Erhalten nach Schmelzung, in orthorhombischen Formen. Cooke fand für die Axenverhältnisse a = 1.263, b = 1, c = 1.109. Das specifische Gewicht, in Petroleum genommen, ergab sich als 3.064 bei 26° C. bezogen auf Wasser bei derselben Temperatur. Das Chlorid schmilzt bei 72° C. und kocht bei 216° C. ganz constant. Antimonbromid krystallisirt ebenfalls orthorombisch a = 1.224, b = 1, c = 1.064; Dichtigkeit bei 23° C. 4.148 bezogen aus Wasser bei 23° C.; Schmelzpunkt 93° und Kochpunkt 280° C.

Antimoniodid, SbJ_3, krystallisirt in drei verschiedenen Systemen, welche den drei Modificationen entsprechen. Hexagonales Jodid krystallisirt aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff. Es ist dies die schon bekannte rubinrothe Verbindung, welche krystallographisch von Nicklés untersucht wurde. Cooke beobachtete die Formen [111] [100] [011] und zeigt, wie die hexagonalen Gestalten des Jodids mit den orthorhombischen Formen des Chlorids und Bromids verknüpft sind. Die Dichtigkeit des Jodids ergab sich als 4.848 bei 24° C. (Wasser bei 24° C. = 1). Das Salz schmilzt bei 167° C. und kocht bei einer Temperatur, welche höher ist als der Kochpunkt des Quecksilbers. Das rubinrothe Antimoniodid sublimirt bei geringer Wärme, und bei Temperaturen, welche 114° C. nicht überschreiten, verdampft, condensirt es sich in einer bisher unterschiedenen gelben Modification, deren Krystalle orthorhombisch sind. Bei Temperaturen über 114° C. geht das gelbe in das rothe Jodid über. Wird eine Auflösung des rothen Jodids in Schwefelkohlenstoff dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich eine kleine Menge einer dritten Modification, welche in monoklinischen Formen krystallisirt. Das Salz hat eine gelbe oder gelbgrüne Farbe und eine Dichtigkeit von 4.768 bei 22° C. Bei gelindem Erwärmen geht es auch in die rothe Modification über. Cooke fand für die krystallographische Constante α = 1.6408, b = 1, c = 0.6682, y = 70° 16′. Wird eine Auflösung des rothen Jodantimons der Luft und dem Lichte ausgesetzt, so bilden sich sehr schnell die beiden Oxyiodide SbOI und $Sb_4O_5J_2$. Die Veränderung findet statt selbst

bei dem Lichte des brennenden Magnesiumdrahtes und bildet einen schönen Vorlesungsversuch.

Das Oxyiodid, Sb OI, geht bei einer Temperatur von 200° in $Sb_4 O_5 J_2$ und $Sb J_3$ über. Bei einer kaum sichtbaren Glühhitze wird $Sb_4 O_5 J_2$ in $Sb_2 O_3$ und $Sb J_3$ zersetzt.

Wir haben nämlich

Bei 200° $5\ Sb\ OI = Sb_4 O_5 J_2 + Sb\ J_3$.

Bei Glühhitze $3\ Sb_4 O_5 J_2 = 5\ Sb_2 O_3 + 2\ Sb\ J_3$.

Eine Auflösung von Bromantimon in Schwefelkohlenstoff verhält sich auf eine ähnliche Weise, aber die Einwirkung des Lichts und der Luft ist viel langsamer. $Sb_4 O_5 Br_2$ wird leicht erhalten nach Schaeffer's Methode für die Bereitung des Oxychlorids $Sb_4 O_5 Cl_2$. Die Krystalle werden sehr klein aber deutlich monoklinisch. Cooke stellte auch die schon bekannten Verbindungen, Sb OCl, und $Sb_4 O_5 Cl_2$, dar und mass ihre Krystalle. Beide zeigen monoklinische Formen; Cooke fand für Sb O Cl, $a = 0.8936$, $b = 1$, $c = 0.7587$, $y = 76^0\ 31'$ und für $Sb_4 O_5 Cl_2$, $a = 1.239$, $b = 1$, $c = 3.082$, $y = 58^0\ 38'$. Cooke's ganze sehr inhaltreiche Abhandlung findet sich in den „Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences". Neue Reihe Bd. V.

Ueber Parachlorbenzylbromid. C. Loring Jackson und A. W. Field lasen vor der American Academy of Arts and Sciences eine Abhandlung über Parachlorbenzylbromid, welches nach ihrer Untersuchung fest ist und bei 29.25° C. schmilzt. Näheres darüber werden die genannten Herren selbst der Gesellschaft mittheilen.

Cambridge, 5. Januar 1878.

---

58. R. Gerstl, aus London, den 31. Januar 1878.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 17. Januar.

„Leuchtkraft des Benzols, wenn es mit Gasen, die eine nichtleuchtende Flamme geben, verbrannt wird", von Frankland und Thorn. Vor vielen Jahren schon hatte Frankland behauptet, dass Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas nichts zum Leuchtvermögen des Leuchtgases beitragen, und dass die in dieser Beziehung werthvollen Bestandtheile Benzol, Aethylen, Propylen, Butylen und Acetylen wären. Um diese Ansicht experimentell zu bestätigen, haben Verfasser versucht, die Leuchtkraft des Benzols für sich allein zu bestimmen, was ihnen aber nicht gelang, da sie nicht im Stande waren eine nichtrussende Flamme hervorzubringen. Sie verdünnten daher das Benzol mit Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas. Die Gase passirten durch eine Messingröhre, in welcher sich ein mit Benzol getränkter Schwamm befand, und die mit Wasser umgeben war, um die Tem-

peratur constant zu erhalten. Die Menge des Benzols im Gasgemisch wurde durch Absorption desselben durch Schwefelsäure bestimmt. Das Ergebniss der Versuche ist, dass 1 Pfund (engl.) Benzol mit Wasserstoff gemengt soviel Licht giebt wie 5.793 Pfund Wallrath; mit Kohlenoxyd soviel wie 6.1 Pfund, und mit Grubengas soviel wie 7.7 bis 7.8 Pfund Wallrath.

J. Jones, „Einwirkung verschiedener Reductionsmittel auf übermangansaures Kali." Beschrieb Verlauf und gab Gleichungen der Einwirkungen von Wasserstoff, Ammoniak, Arsenwasserstoff, phosphoriger und Phosphorsäure u. s. w. auf Permanganat in neutralen, sauren und alkalischen Lösungen. In der Discussion über diese Mittheilung wurden Zweifel über die Richtigkeit mancher Angaben laut.

S. Pickering, „Wirkung von Schwefelsäure auf Kupfer." Aus seinen Versuchen schliesst der Verfasser, dass bei erwähnter Einwirkung nur zwei primäre Reactionen stattfinden können; die eine ist durch die Gleichung $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ ausdrückbar, die zweite durch $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$. Andere in diesem Processe auftretende Verbindungen wurden secundären Reactionen zugeschrieben.

„Volumetrische Bestimmung von Zucker" von G. Jones. Der Verfasser schlägt vor, dies mittelst Normallösung von übermangansaurem Kali in Schwefelsäure auszuführen. Es ist wohl kaum nothwendig zu bemerken, dass diese Methode auf Rohzuckerlösungen — bei welcher es also am erwünschtesten wäre — nicht anwendbar ist.

„Ein Abkömmling des Chinins" von W. Ramsay und J. Dobbie. Chinin wurde mit übermangansaurem Kali bis zur vollständigen Reduction des Letzteren gelinde erwärmt, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleinitrat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die erhaltene Säure an Silber gebunden, das Silbersalz wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat im Vacuo verdampft. Die langen Nadeln, in denen die neue Säure krystallisirt, gaben in der Analyse Zahlen, welche dieselbe als identisch mit der von Dewar aus Picolin erhaltenen Dicarbopyridinsäure erwiesen. Sie schmilzt bei 251—252°, färbt sich roth mit schwefelsaurem Eisenoxydul und verbreitet beim Erhitzen einen eigenthümlichen Geruch. Nebst dieser Säure trat noch eine andere, bisher nicht weiter untersuchte Substanz auf; beim Erhöhen der Temperatur des Gemisches von Chinin und Permanganat auf 100° vermindert sich die Menge dieses Körpers ganz bedeutend.

Wenn Chinidin in ähnlicher Weise behandelt wurde, so entstand die nämliche Säure.

Der Royal Society sandte J. E. Mills eine Mittheilung über „Elektrostrictur". Er fand, dass beim Ueberziehen der Kugel eines gewöhnlichen Quecksilberthermometers mit Metall, zuerst auf chemi-

schem, dann auf elektrolytischem Wege, eine Verengerung oder Erweiterung der Kugel — aus der permanent bleibenden Erhöhung oder dem Fall der Quecksilbersäule ersichtlich — eintritt. Mit Silber, Kupfer, Eisen und Nickel findet Verengerung statt; mit Zink und Cadmium Erweiterung.

---

59. Rud. Biedermann: Patentbericht.

Joh. Zeltner in Nürnberg (D. P. No. 1 v. 2. Juli 1877) stellt eine rothe Ultramarinfarbe her, indem er Ultramarinviolett auf 130° bis 150° C. erhitzt und der Einwirkung von Dämpfen einer mehr oder weniger concentrirten Salpetersäure ausgesetzt. Stark concentrirte Salpetersäure giebt eine bis zu lichtem Rosa aufsteigende Farbe; verdünnte Salpetersäure dagegen ein tieferes und dunkleres rothes Ultramarin.

Ferdinand Brünjes in Leopoldshall (D. P. No. 11 v. 19. Juli 1877). Verfahren zur Darstellung von schwefelsaurem Kalium aus Kainit bezw. Kieserit. Die Verarbeitung derjenigen Stassfurter Mineralien, welche Magnesium und Schwefelsäure enthalten, auf schwefelsaures Kalium, unter Zusatz von Kaliumchlorid, blieb bisher ohne Erfolg, da das bei der Umsetzung der Salze sich bildende Magnesiumchlorid lösend und somit die Wechselzersetzung der Salze hindernd auftrat. Um die lösende Wirkung des Magnesiumchlorids auf das durch Wechselzersetzung von Kaliumchlorid mit Kieserit bezw. Kainit sich bildende schwefelsaure Kalium aufzuheben, fügt der Erfinder den Salzlösungen Alkohol hinzu. Ein Gemisch von 1.5—2 Aequivalenten Kaliumchlorid wird mit 1 Aequivalent Kieserit bezw. Kainit (letzterer unter Zusatz von 1 Aequivalent Kaliumchlorid) in der geringsten Menge Wasser, 460—600 Theilen (?) gelöst, und dann werden je nach dem Vol.-Gew. des Alkohols von diesem 0.25—0.5 Volumtheile der angewendeten Wassermenge hinzugesetzt. Jetzt hat die Schwefelsäure des Kieserits aus dem Chlorkalium Kaliumsulfat gebildet. Durch den Zusatz von Alkohol fällt gleichzeitig ein Theil des im Ueberschuss vorhandenen Kaliumchlorids mit dem schwefelsaurem Kalium nieder. Nach dem Austreiben des Alkohols aus der Lauge und Concentration bis auf 30° B. = 1.26 Vol.-Gew., scheidet sich reines Kaliumchlorid aus; bei der weiteren Concentration bis auf 36° B. = 1.23 Vol.-Gew., scheidet sich nach dem Abkühlen der Lauge, reiner Carnallit aus.

H. Grüneberg in Kalk bei Deutz (D. P. No. 35 v. 13. Juli 1877) hat einen Apparat zur Verarbeitung von Ammoniakwasser auf ammoniakalische Producte construirt; derselbe besteht aus 3 Kesseln, *A*, *B* und *C*. Der Kessel *A* dient als der Vorwärmer und empfängt das frische Ammoniakwasser. *B* ist der Kochkessel, welcher das in *A* vorgewärmte

Gaswasser enthält und directes Feuer empfängt. *C* ist ein dritter Kessel, in welchen das in *B* abgekochte Wasser gelangt; derselbe wird vom Feuer nicht berührt und dient zur Zerlegung des an nicht flüchtige Säuren gebundenen Ammoniaks durch Kalk. Die Operation ist folgende: Aus einem Reservoir wird *A* mit frischem Ammoniakwasser gefüllt, welches so lange darin verbleibt, bis es durch die aus dem Kessel *C* in denselben strömenden Dämpfe von Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak nahezu befreit ist; es tritt sodann in den Kessel *B*, dessen bisheriger Inhalt in den Kessel *C* entleert war, und dient hier zur Dampfentwickelung während der Dauer der Operation. Die Dämpfe aus *B* treten in den Kessel *C*, welcher die zur Zerlegung des Inhaltes erforderliche Kalkmilch enthält, und treiben hier das freiwerdende Ammoniak aus. Die aus *C* entwickelten Dämpfe steigen in das inzwischen mit frischem Ammoniakwasser gefüllte Gefäss *A* und treten von dort mit dem hier entbundenen Ammoniak in die mit Schwefel- oder Salzsäure gefüllten Sättigungskästen. Nach beendigter Austreibung des Ammoniaks aus *C* wird der Inhalt dieses Kessels entleert und aus *B* wieder ersetzt, während *B* wiederum aus *A* gefüllt wird.

Um den rohen unreinen Graphit zu reinigen, mischen Gebrüder Bessel in Dresden (D. P. No. 42 v. 2. Juli 1877) denselben innig mit 1—10 pCt. einer organischen Substanz und erhitzen dann mit Wasser zum lebhaften Kochen. Der Graphit steigt in die Höhe und kann abgeschöpft und getrocknet werden. Bedingung hierbei ist, dass die organische Substanz, wenn flüssig, mit Wasser nicht mischbar ist, wenn fest, von Wasser nicht benetzt wird. Vorzugsweise eignen sich dazu: Alle Fette des Thier- und Pflanzenreichs, alle ätherischen Oele, alle Harze des Pflanzen- und Mineralreichs, Kautschukkörper, Petroleum, Paraffin, Benzin, Fuselöl, Bienen- und Pflanzenwachs, Ozokerit etc.

Ein Apparat um Gase mit festen Körpern in innige Berührung zu bringen von James Hargreaves in Widnes (England) (D. P. No. 43 v. 10. Juli 1877) enthält in den Wänden, sowie in den Schaufelarmen und Schaufeln, welche lose an den sich drehenden Armen des Agitators hängen, Höhlungen, durch welche Wasser circulirt. Anstatt der Höhlungen, können auch Schlangenrohre zur Anwendung kommen. An dem unteren Theil des Apparates befindet sich der Sammelkasten oder das Reservoir zur Aufnahme der festen Substanz (Bleichpulver), in dessen Mitte der Agitator langsam rotirt. Der Sammelkasten hat doppelte Wände, in denen Wasser circulirt; derselbe ist mit Glasfenstern versehen. An dem Boden des Reservoirs ist eine archimedische Schraube angebracht, welche den Stoff nach oben aus dem Apparat befördert und dadurch gleichzeitig einen Verschluss bildet.

G. Th. Gerlach in Kalk (D. P. No. 229, v. 3. Juli 1877) giebt ein neues Verfahren an, um Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabrikation zu gewinnen. Er erhitzt diese Massen in eisernen oder thönernen Retorten unter gleichzeitiger Anwendung von überhitztem Wasserdampf. Letzterer wird durch glühende Röhren geleitet. Die Destillation des Schwefels soll ausserordentlich rasch von statten gehen.

Um das Product der Flussstahlflammöfen in Bezug auf seine Güte dem in Tiegeln geschmolzenen Stahl gleich zu bringen, vermeidet J. Osann in Düsseldorf (D. P. No. 242, v. 15. Juli 1877) beim Herdschmelzen eine oxydirende Flamme anzuwenden, denn Oxydationsproducte des Eisens sind es, welche den Stahl verschlechtern. Er erreicht sein Ziel, indem er die Generatorgase ganz oder zum Theil durch Gase ersetzt, welche mittelst trockener Destillation aus jeder Art Kohle, Petroleum, Fetten u. s. w. erzeugt sind. Aus diesen Gasen werden Kohlensäure und Wasserdampf entweder durch Condensation und Reinigung oder durch Ueberleiten über glühendes Brennmaterial entfernt.

Ein Jacques Schneider u. Sigism. Menzel in Hasserode (D. P. No. 241 v. 4. Juli 1877) patentirter Abdampf- und Calcinir-Ofen dient vornehmlich zur Wiedergewinnung des Natriumhydrats aus der zur Bereitung von Holz-Cellulose verwendeten Natronlauge. Zwei übereinanderliegende Abdampfpfannen werden durch eine beliebige Anzahl von Vorwärmern mit einander verbunden. Die Lauge tritt aus dem Reservoir bezw. der oberen Abdampfpfanne beim Oeffnen eines Hahnes, durch Stutzen von unten in die untere Abdampfpfanne. Durch den Druck von unten wird die inzwischen eingedickte Lauge gehoben und nach einer vorderen Abtheilung gedrängt, in welcher dieselbe dann unter Umrühren vollständig ausbrennt und auf diese Weise calcinirte Soda liefert.

In dem R. Hasenclever in Aachen patentirten und hier und da schon beschriebenen Röstofen für schwefelhaltige Erze (D. P. No. 265 vom 4. Sep. 1877) müssen die zu röstenden Erze, bevor sie in die Muffel gelangen eine geneigte Ebene passiren, welche von unten mit dem abgehenden Feuer des Muffelofens geheizt wird. In einiger Entfernung von der geneigten Ebene befinden sich von 50 zu 50 Cm. Scheidewände, welche eine seitliche Oeffnung haben und bewirken, dass die schweflige Säure aus der Muffel auf einem langen Wege über das Erz streicht. Von der Ebene gelangt das Erz vermittelst einer Walze in die Muffel. Die Walze ist inwendig hohl, damit die Luft zur Abkühlung darin circuliren kann.

Behm, Möller & Co. in Hamburg (D. P. No. 271 v. 21. August 1877). Verfahren Säcke gegen die zerstörende Wirkung der künst-

lichen Düngemittel zu schützen. Das zu den Säcken verwendete Leinen wird durch eine Lösung von

15 pCt. Chlorbarium,
10 - Kreide,
5 - Leim,
5 - Glycerin,
65 - Wasser

gezogen, demnächst wird durch Walzen die überschüssige Flüssigkeit ausgepresst und das Leinen zwecks der Verarbeitung zu Säcken getrocknet.

Charles Ross in Teufelsbrücke bei Altona (D. P. No. 252 v. 7. August 1877) wendet folgenden Apparat zum Pasteurisiren an. Durch eine Thür werden die Flaschen in schmiedeisernen Körben eingesetzt. Die Körbe ruhen auf zwei im Kessel befestigten Schienen. Nachdem der Apparat gefüllt, geschlossen und mit Wasser bis zur halben Domhöhe gefüllt ist, wird das Wasser mittelst durchgeleiteten Dampfes auf die zum Pasteurisiren des betreffenden Stoffes erforderliche Temperatur erhitzt, wodurch gleichzeitig die Spannung im Kessel auf die entsprechende Höhe gebracht wird. Ein Sicherheitsventil und ein Manometer dienen zur Controle, während durch ein Thermometer die Temperatur angezeigt wird. Die Flüssigkeiten in den Flaschen oder Gefässen werden auf diese Weise auf den zum Pasteurisiren erforderlichen Wärmegrad erhitzt, während der äussere Gegendruck des Kesselwassers das Zerspringen der Flaschen verhütet.

Ernst Solvay in Brüssel (Engl. P. No. 77, dat. 8. Jan. 1877) entwickelt Chlor direct aus Chlorcalcium und Chlormagnesium mit Hülfe von Kieselsäure, Thonerde oder kieselsaurer Thonerde, also Thon. Die Stoffe werden gemischt, getrocknet und bei intensiver Hitze einem Strom trockner Luft ausgesetzt. Es entstehen dabei Silicate und Aluminate von Kalk und Magnesia.

In ähnlicher Weise entwickelt S. Salzsäure (Engl. P. No. 91, dat. 9. Jan. 1877) durch Einwirkung von Thonerde oder Thon auf Chlorcalcium, sowie von Kieselerde, Thonerde oder Thon auf Chlormagnesium unter Mitwirkung eines Stromes Wasserdampf bei hoher Temperatur. Die Verbrennungsproducte eines Ofens können direct auf oder durch die Mischung geleitet werden, vorausgesetzt, dass genügend Wasserdampf zugegen ist.

Die Verwerthung der bei den oben erwähnten Verfahren erhaltenen Calcium- und Magnesium-Silicate und -Aluminate (Engl. P. No. 171, dat. 12. Jan. 1877) geschieht folgendermaassen:

1) Darstellung von Chlorkalk und von gefällter Kieselsäure und Thonerde. Die angefeuchteten Stoffe werden mit Chlor behandelt, wodurch sie in Hypochlorite verwandelt werden, während Kieselsäure

und Thonerde in Freiheit gesetzt werden. Durch Auslaugen oder Waschen kann man von diesen den Chlorkalk trennen.

2) Darstellung von Chlor aus Salzsäure. Die Silicate und Aluminate werden der Einwirkung flüssiger oder gasförmiger Salzsäure ausgesetzt. Die entstandene Mischung von Chlorcalcium, bezw. Chlormagnesium mit Kieselsäure und Thonerde wird getrocknet und durch Einwirkung von heisser Luft wird nach Pat. Specif. No. 77 Chlor daraus entwickelt.

3) Bereitung gefällter Kieselsäure und Thonerde. Die Silicate und Aluminate werden wie vorhin mit Salzsäure behandelt. Die löslichen Chloride werden ausgelaugt, getrocknet und wiederum mit Thon u. s. w. gemischt.

4) Anwendung der Silicate und Aluminate zur Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren. Die genannten Körper werden zu der in diesem Verfahren erhaltenen Salmiaklösung gebracht und es wird damit verfahren, wie mit dem Gemisch mit Chlorcalcium. Man erhält Ammoniak, Chlorcalcium und -Magnesium, sowie Thonerde und Kieselsäure. Dadurch wird die Sodafabrikation in Verbindung gebracht mit der Fabrikation von Chlor oder von unterchloriger Säure, wobei derselbe Kalk wiederholt gebraucht werden und die gefällte Thonerde und Kieselsäure entweder nach 3) abgeschieden werden oder bei dem Chlorcalcium bleiben [2)] kann.

R. W. Wallace und C. Fried. Claus in London (Engl. P. No. 272, dat. 20. Jan. 1877) reinigen das Leucht-Gas in vierseitigen eisernen Thürmen, welche mit Winkeleisen oder irdenen Stäben in der Art angefüllt sind, dass zwei auf einander folgende Schichten sich unter rechtem Winkel kreuzen. In diesen Thürmen begegnen sich Gas und Reinigungsflüssigkeit.

Die Kohlensäure wird aus dem Gas mittelst flüchtigen oder gasförmigen Ammoniaks entfernt; das gasförmige geht mit dem Leuchtgas durch mehrere Thürme und wird in einem der letzten von entgegenfliessendem Wasser zurückgehalten. Die Flüssigkeit, welche das kohlensaure Ammoniak enthält, wird zur Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren verwendet. Die dabei resultirende Chlorammonium und Chlornatrium enthaltende Flüssigkeit wird zur Absorption von neuen Mengen kohlensauren Ammoniak in den Thürmen benutzt und geht wieder zur Sodadarstellung zurück oder dient, sobald sie sehr reich an Chlorammonium geworden ist, zur Entwickelung des zur Reinigung des Leuchtgases verwendeten Ammoniaks.

Einen Theil der Salmiaklösung zersetzen die Erfinder nicht mit Kalk, sondern mit Schwefelbarium; das sich verflüchtigende Schwefelammonium wird aufgefangen und mit schwefliger Säure behandelt, das entstehende Ammoniumhyposulfit soll durch Schwefelsäure zer-

setzt und die dabei freiwerdende schweflige Säure zur Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Aus dem Schwefelbarium, welches zugleich Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff fortnimmt, wird unter Mitwirkung von Schwefelammonium Bariumsulfocyanat gebildet. Letzteres wird zur Darstellung von Ferrocyan-Barium oder -Kalium gebraucht.

Luc. Navarro und Ign. Fuentes in Salamanca (Engl. P. No. 288 [prov. prot.] dat. 23. Jan. 1877) machen Papier durch Behandlung mit einer Lösung von Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat und Borax in verschiedenen Verhältnissen unverbrennlich.

Stephen Williams in London (Engl. P. No. 297, dat. 24. Jan. 1877) fällt Chlorzinklösung mit Schwefelcalcium. Dazu fügt er Chlorbarium und darauf Natriumsulfat. Den Niederschlägen, die kein Calciumsulfat enthalten sollen, setzt er Magnesia oder Magnesiumcarbonat hinzu, wäscht, trocknet und brennt die Masse und erhält so eine weisse Deckfarbe.

J. Raymond in Grenville, Ver. St. (Engl. P. No. 725, dat. 22. Febr. 1877) will unter Zuhülfenahme von Flussmitteln Glimmer (mica) mit Metallen oder Metalllegirungen zusammenschmelzen und dadurch „Legirungen" darstellen.

Peter Spence und Francis Mudie Spence in Manchester (Engl. P. No. 102, dat. 9. Jan. 1877) sind Verbesserungen in der Fabrikation von Alaun und gewissen Eisen-Thonerde-Verbindungen patentirt. Die Verbesserungen bestehen in einem systematischen Auslaugen von Thonschiefer oder Bauxit mit Säure.

Dr. Meusel in Breslau (Engl. P. [prov. prot.] No. 169, dat. 12. Jan. 1876) stellt Farbstoffe aus Kohle dar. Steinkohlenpulver wird mit Salpetersäure oder mit Kalium- oder Natriumnitrat und Schwefelsäure oder mit anderen Oxydationsmitteln behandelt. Nach dieser Behandlung löst sich ein Theil der Kohle in kaustischen oder kohlensauren Alkalien zu einer tiefbraunen Lösung. Es bleibt ein schwarzer Rückstand, der als Deckfarbe zu gebrauchen ist. Die braune alkalische Lösung kann direct gebraucht werden, oder es können schwarze oder schwarzbraune Metallsalze daraus gefällt werden, oder es kann endlich der durch Säuren entstehende braune Niederschlag als Farbe verwendet werden.

Will. Hill in Eastburne (Engl. P. [prov. prot.] No. 225, dat. 17. Jan. 1877) mischt 1 Th. Cement, 2 Th. Kalk und 2 bis 4 Th. Grand oder Sand, welcher Mischung noch ein mineralischer Farbstoff zugesetzt wird, zur Herstellung von künstlichen Steinen.

J. Houzeau, E. Devedeix, J. Holden in Reims (Engl. P. No. 263, dat. 20. Januar 1877) stellen zur Reinigung von Abfallwässern verschiedene Flüssigkeiten her durch Auslaugen von: 1) Kohlenaschen aller Art; 2) Schwefelhaltiger Asche von Holz, Pyriten etc.; 3)

Asche und Rückständen aus der Soda-, Schwefelsäure- etc. Fabrikation; 4) Allen Arten gewerblicher Abfälle; 5) Mutterlaugen von der Krystallisation von Alaun und dergl. Diese Flüssigkeiten werden nebst Kalkmilch dem zu reinigenden Wasser zugesetzt. Der entstehende Niederschlag reisst alle organische Materie mit nieder.

John Hollway in London (Engl. P. No. 265, dat. 20. Jan. 1877) beschreibt die Darstellung von Chromeisen und einer Legirung von Chrom, Mangan und Eisen. Chromeisenstein und Eisenerze werden mit Kohlenklein, Bitumen und dergl. gemischt und verkokt. Dadurch lagert sich Kohle dicht an die Erztheilchen. Wenn diese „metallischen Koks" für sich allein oder mit Eisenerzen im Hohofen geschmolzen werden, liefern sie Chromeisen, bei Gegenwart von Manganerzen Ferro-Chromo-Mangan.

W. Cormack, London (Engl. P. No. 426 [prov. prot.] dat. 1. Februar 1877) sucht die sauren Flüssigkeiten (Salzsäure, Schwefelsäure) nutzbar zu machen, mit denen Eisen und Stahl behandelt werden, bevor sie mit einem anderen Metall überzogen werden, indem er Salmiak, Glaubersalz, Eisensulfat, Berliner Blau etc. in mehr oder weniger eigenthümlicher Weise daraus darstellt.

F. Froescheis, Nürnberg (Engl. P. No. 379, dat. 29. Jan. 1877) fabricirt Bleistifte aus folgender Masse. Ein Gewichtstheil Silbernitrat wird in möglichst wenig Wasser gelöst; dazu werden 8 bis 10 Th. Thon und 1 Th. Graphit oder ein anderer Farbstoff gemischt.

Walter Weldon, Merton (Engl. P. No. 444, dat. 2. Febr. 1877) stellt Schwefelnatrium etc. her, indem er Natrium- oder Kaliumsulfat mit Koks oder Kohle in solcher Menge erhitzt, dass gerade CO_2 entstehen kann (für das Natriumsalz 16.9 pCt. seines Gewichtes, für das Kaliumsalz 13.6 pCt.). Die entwickelte reine Kohlensäure dient nachher zur Zersetzung des Natriumsulfids. Soll dies nicht geschehen, so wird das Sulfat, gemischt mit Koks oder Kohle in Muffeln und Retorten erhitzt, die mit aus Kokspulver und Gastheer hergestellten Ziegeln ausgefüttert sind. Oder es wird das Sulfat zunächst in einem Siemens'schen Regeneratorofen geschmolzen; sodann lässt man es auf erhitztes Koks- oder Kohlepulver fliessen in einen Ofen (Retorte), der abgesehen von einer Oeffnung für den Abzug der Kohlensäure ganz geschlossen ist. Die Kohlensäure wird mittelst einer Luftpumpe oder dgl. abgesogen.

Ein zweites Patent Weldon's (Engl. P. No. 445, dat. 2. Febr. 1877) bezieht sich auf die vorhin erwähnte Ausfütterung der Oefen. Da das Natriumsulfid alles bisher bekannte Ofenmaterial zerstört, so die Oefen mit Ziegeln ausgekleidet, welche bereitet werden durch Mischung von gepulverten Koks, Graphit oder Holzkohle mit einer geringen Menge Gastheer, Formung zu Ziegeln und Erhitzen in eisernen Formen bis die zerstörende Destillation des Theers vollendet ist. In

mit diesem Material bekleideten Oefen werden die Alkalisulfide in einem Zustande der Reinheit erhalten, wie dieser bisher nicht gekannt war.

In dem in No. 19 der Berichte, Jahrgang 1877, S. 2244 mitgetheilten Bericht über das englische Patent des Hrn. Kallab — Bleichen animalischer Gespinnstfasern, No. 3896 v. 9. Oct. 1876 — ist ein Fehler enthalten. Nach einer Mittheilung des Patentinhabers ist Folgendes die richtige Fassung.

„Das zu bleichende Material wird, nach vorhergegangenem Reinigen von Schweiss, Fett, Gummi u. dgl. durch ein Bad, welches eine kleine Menge fein gemahlenen Indigo ($\frac{1}{2}$ — 1 g. pro 100 Liter Wasser) in Suspension enthält, genommen. Hierauf lässt man die Gespinnstfasern in einer mit Essigsäure versetzten wässerigen Lösung von Natriumhydrosulfit [1]) 24—48 Stunden lang liegen. Auf je 1 Liter der 1—4° B. starken Lösung nimmt man 5—20 Cc. Essigsäure von 50 pCt. Lüften, dann Waschen, erst in schwacher Sodalösung, hierauf in reinem Wasser und schliesslich Trocknen bei 30—35° C. vollenden den Process. — Das anfangs nur mechanisch auf der Faser abgelagerte Indigoblau wird im Bleichbade zu Indigoweiss reducirt und zugleich fixirt; daher hiedurch eine möglichst widerstandsfähige Bläuung der entfärbten Faser erzielt wird."

[1]) Hydromonothionigsaures Natrium: SO_2NaH, (Gorup-Besanez) nach dem Vorschlage von R. v. Wagner als „unterschwefligsaures Natron" zu bezeichnen.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Februar 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 11. Februar 1878.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ad. Liebmann, Meckenheimerstr. 62, Bonn;
Iwan Kamenski, Poppelsdorfer Allee 84, Bonn;
Sam. Fischer, Apotheker, Buda-Pest;
Herm. Ostermaier, Chem. Laborat., Polytechnic., München;
Dr. Hugo v. Gilm, Oberrealschulprofessor, Wiener Neustadt;
F. Mallmann, Fr. Völler, Edg. Everhart, Carl Otten, Osc. May, Carl Mainzer, E. Risler, W. Frick, H. Hansen, } Chem. Univ.-Laborat. zu Freiburg i. Br.
Lor. Zuber, Damenstiftsgasse 13, III, München;
Dr. H. Freiherr v. Pechmann, Kletzenstr. 4, I, München;
Paul Tönnies, Amalienstr. 51, II, München;
Dr. med. Ludw. Feder, Maximilianstr. 34, II, München;
Pusch, Apotheker und Medicinal-Assessor, Dessau;
A. Bogdanow, J. Barsilowsky, } Assistenten am Chem. Univ.-Laborat. in Kiew;
Jos. Horadam, Director der Ultramarin-Fabrik in Bilk bei Düsseldorf;
Dr. Franz May, Eschenheimer Landstr. 34, Frankfurt a. M.;
Gabriele Tassinari, Istituto chimico Panisperna, Rom;
J. Weiss, Cattun-Manufactur in Heidenheim (Württemberg);
Carl Koehler, Cement-Fabrik, Offenbach a. M.;
Carl Wülffing, Alfr. Knorre, } Chem. Laboratorium, Wiesbaden;
Henry Kirchner, Grabow (Mecklenburg);
Paul Koppe, Linkstr. 33/34, III, Berlin W.;
Stanisl. Stempnevsky, Assistent am technol. Institut in St. Petersburg;
Dr. W. Hoffmann, Friedenau bei Berlin;
George S. Mackenzie, Heidelberg;
F. Mayer, Chem. Univ.-Laborat., Heidelberg;
Dr. Alfr. Blügel, Schönebergerstr. 6, II, Berlin;
A. Sauer, Laboratoire chimique de M. Lossier in Genf.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Theodor Haege, Gewerbe-Akademie zu Berlin, Klosterstrasse 76 (durch Eug. Sell und S. Gabriel);

Siats Wageningen in Holland, Joh. Bock, Chem. techn. Laborat. in Carlsruhe, (durch W. Kelbe und C. Heusgen);

Köhler aus Fort Maddison U. S. A. Leipzig, Rossstr. 15, III (durch H. Spindler und G. Körner);

Cecil N. Hake in Stassfurt (durch O. Schumann und R. Schultz);

Dr. F. Kohlrausch, Professor, Würzburg (durch J. Wislicenus und F. Tiemann);

Clifford Richardson, Weberstr. 48, Bonn (durch L. Claisen und O. Wallach);

Dr. G. Franck, Fabrikbesitzer, Küppersteg bei Cöln (durch A. Kremer und Ph. Greiff);

Jul. Hessert, Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch., München (durch A. Baeyer und E. Hepp);

K. Buschka, Alexandrinenstr. 19, Schwerin (durch H. Hübner und H. Wiesinger);

A. Wilh. Kahlbaum, Commerzienrath, Schlesischestr. 13/14, Berlin SO. (durch A. Bannow und G. Krämer);

Giuseppi Magatti, Chem. Univ.-Laborat., Berlin (durch A. W. Hofmann und Eug. Sell);

Harry W. Jaynes aus Philadelphia, Jul. Schonborn aus Krakau, Chem. Univ.-Laborat. in Heidelberg (durch E. J. Hallock und Eug. Sell);

Adolph Lehne, Nussmannstr. 6, Freiburg i. Br. (durch B. Emde und J. Hörmann).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Alph. Oppenheim's Vermächtniss [1]).

Ferd. Fischer. Die chemische Technologie des Wassers. 1. Liefg. Braunschweig 1878. (Vom Verf.)

Al. Handl und Rich. Pribram. Ueber eine Methode zur Bestimmung des Siedepunktes. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

J. Muck. Ueber Steinkohlenasche hinsichtlich deren Bestimmung und der sich dabei ergebenden Differenzen. Bochum 1878. (Vom Verf.)

Czasopismo Towarzystwa Aptekarskiego. No. 1 und 2. Lwow 1878.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

[1]) Das Verzeichniss der Bücher wird später veröffentlicht werden. R. B.

Mittheilungen.

60. G. Ciamician: Ueber das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub.

(Der Kais. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 19. Juli 1877.)
(Eingegangen am 4. Januar.)

Bei Körpern von so complicirter Natur, wie es die Harze sind, kann man nur durch energisches Eingreifen Zersetzungsprodukte erhalten, welche chemisch gut charakterisirt sind. Daher kommt es auch wohl, dass man von den harzartigen Substanzen fast nur die Produkte der trockenen Destillation, die Oxydationsprodukte mit Salpetersäure und jene, die man durch Verschmelzen mit Kali erhält, beschrieben findet.

Ueber die Reductionsprodukte der Harze durch Zinkstaub aber finden sich in der Literatur keine Angaben, daher unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. L. v. Barth, das Verhalten einiger Harze bei der Reduction mit Zinkstaub zu studiren.

I. Destillation der Abietinsäure und des Colophoniums über Zinkstaub.

Ueber die Produkte der Destillation des Colophoniums für sich sowohl als mit Kalk gemischt finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben. Hervorzuheben sind die Arbeiten von Schiel[1]) und von Curie[2]) über die Produkte der trockenen Destillation, ferner jene von Bruylants[3]) über das Verhalten des Colophoniums bei der Destillation mit Aetzkalk. Bemerkenswerth ist, dass Bruylants nur Substanzen erhielt, die der Fettreihe angehören, während ich nur Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe erhalten konnte. — Die Produkte der Oxydation des Colophoniums mit Salpetersäure wurden von J. Schreder[4]) ausführlich untersucht.

Das Verfahren, welches ich bei der Destillation mit Zinkstaub einschlug, war folgendes:

Abietinsäure wurde nach Maly's[5]) Vorschrift bereitet und in reichlicher Menge in vollkommen weissem, krystallinischen Zustande erhalten. Sie wurde in Portionen von je 20 Gr. mit der 10fachen Menge Zinkstaub verrieben und in einem weiten Verbrennungsrohre im Wasserstoffstrome destillirt. Zu dem Zwecke wurde das eine Ende des Rohres stumpfwinklig gebogen und mit einer tubulirten Vorlage

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 96.
[2]) Jahresber. 1874.
[3]) Diese Berichte VIII, 1468.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 172, 93.
[5]) Ebendas. 161, 115.

verbunden. Beim Erhitzen entweichen anfangs weisse Dämpfe und später kommen nach und nach ölige Tropfen. Uncondensirbare Produkte traten nur in höchst unbedeutenden Mengen auf, so dass ich darauf gar keine Rücksicht zu nehmen brauchte. Es wurden so an 600 Gr. Abietinsäure verarbeitet und ungefähr 250 Cc. Destillat erhalten. Dasselbe ist rothbraun gefärbt, eigenthümlich riechend und schwerer als Wasser. Zur ersten Trennung der darin enthaltenen Substanzen von einander wurde dasselbe mit Wasserdampf destillirt. Man bedient sich zu diesem Zwecke am besten eines kleinen Kessels und leitet den auf $\frac{1}{2}$—1 Atmosphäre gespannten Dampf in eine geräumige tubulirte Retorte, aus der man die Flüssigkeit destillirt. Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis keine Oeltropfen mehr übergingen. Man erhält so ein gelbgefärbtes Oel (A), welches leichter als Wasser ist, und zurück bleibt eine dunkelbraune, theerartige, dickflüssige Masse (B).

A. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte wurden fractionirt, allein die so erhaltenen Fractionen waren alle gelb gefärbt und brenzlich riechend, daher wurden sie alle wiederum vereinigt, mit metallischem Natrium durch 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann mit dem Thermometer abdestillirt. Die übergehenden Produkte wurden in 4 Partien aufgefangen (a, b, c, d).

a) Die am niedersten siedende Fraction zeigte bei der nächsten Rectification den Siedepunkt 110—112° C. und wurde sogleich als Toluol erkannt. Zwei davon gemachte Analysen gaben:

	Gefunden.		Berechnet für C_7H_8.
C	91.28	91.25	91.30
H	9.14	8.95	8.70.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und lieferte dabei Benzoësäure.

b) Die zweite Partie wurde nun öfters fractionirt, um sie vom Toluol möglichst zu trennen; zuletzt wurde ein farbloses Liquidum erhalten, welches bei 155—160° überging. Bei nochmaliger Destillation war der Siedepunkt constant 158°.

Die ausgeführten Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben für dasselbe die Formel C_9H_{12}:

	Gefunden.			Berechnet für C_9H_{12}.
C	89.85	89.56	89.70	90.00
H	10.16	10.20	9.95	10.00
Dampfdichten:		4.23	4.29	4.15.

Eine Probe wurde mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Nach zweitägigem Sieden war das Oel verschwunden und an seiner Stelle eine feste Substanz ausgeschieden. Dieselbe war in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem schwerlöslich und krystallisirte

beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung sogleich in feinen Nadeln heraus. In Ammoniak löste sie sich leicht und diese Lösung gab mit Chlorbarium keinen Niederschlag. Getrocknet war der Körper leicht sublimirbar und zeigte einen Schmelzpunkt, der über 300° lag. Alle diese Eigenschaften stimmen mit jenen der Isophtalsäure überein. Eine ausgeführte Analyse machte jeden Zweifel verschwinden:

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_6O_4$.
C	57.60	57.83
H	4.13	3.63.

Dem im Vorstehenden beschriebenen Kohlenwasserstoff kommt demgemäss die Formel des Metaäthylmethylbenzols zu, womit auch der angeführte Siedepunkt übereinstimmt (E. Wroblevsky[1]) fand ihn 158—159°).

c) Die dritte Fraction wurde nun gleichfalls destillirt, die übergehenden Produkte aber erstarrten theilweise in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse. Das Destillat wurde filtrirt, die Krystalle zwischen Filtrirpapier gepresst und da sie leicht flüchtig waren, sublimirt. Es wurden so grosse, farblose Blätter erhalten, die einen Schmelzpunkt von 79° und alle Eigenschaften des Naphtalins zeigten.

Eine davon ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab für dieselben eine Dampfdichte von 4.444; das Naphtalin verlangt 4.427.

Das von den Krystallen abfiltrirte Oel wurde wiederholt destillirt, wobei man noch Naphtalin abscheiden konnte und endlich wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 160° siedete und sich wiederum als Metaäthylmethylbenzol erwies. Bei der Oxydation wurde daraus Isophtalsäure erhalten.

d) Da ein vorläufiger Versuch ergeben hatte, dass die Körper aus den letzten Fractionen des mit Wasserdampf übergehenden Theiles in beträchtlicherer Menge noch aus dem mit (B) bezeichneten theerartigen Rückstande gewonnen werden konnten, so wurde d) nicht für sich weiter untersucht, sondern bis zur weiteren Verarbeitung des Theers bei Seite gestellt.

B. Die Verarbeitung des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, theerartigen Rückstandes geschah folgendermaassen. Die braune, dicke Flüssigkeit wurde in eine Porcellanschale gebracht und so lange Zinkstaub eingetragen, bis der entstehende Brei sich zu bröckeln begann, sodann noch ein Ueberschuss von Zinkstaub hinzugefügt, die Masse partienweise in eine weite Verbrennungsröhre gefüllt und von neuem der Destillation im Wasserstoffstrome unterworfen. Das übergehende Oel erstarrte bei geringer Abkühlung zu einem Krystallbrei. Zur Trennung des Oeles von dem zum grössten Theile darin gelöst enthaltenen festen Körper wurde die fractionirte Destillation angewendet. Das Gemenge wurde daher aus einer mit einem Kühler verbundenen

[1]) Diese Berichte VII, 1680.

Retorte destillirt, bis die übergehenden Tropfen im Kühler fest zu werden begannen, sodann der Kühler entfernt, die Vorlage gewechselt und das weiter abdestillirende Oel in einer Schale aufgefangen, in welcher es zu einer gelben, krystallinischen Masse von butterartiger Consistenz erstarrte. Somit wurden aus dem theerartigen Rückstande ein gelbes Oel (e) und ein fester Körper (f) erhalten.

e) Die gelbe, ölige Flüssigkeit wurde nun mehrere Stunden mit Natrium gekocht, nachdem ich sie vergeblich durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natrium von den färbenden Substanzen zu befreien gesucht hatte, und dann destillirt. So wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die sich mit der früher erwähnten Fraction d) identisch erwies und daher mit derselben vereinigt wurde. Bei der nun folgenden Fractionirung dieser Destillate gaben die um 200—220° übergehenden Partien immer eine Ausscheidung von Naphtalin. Nach oftmaligem Fractioniren lag der Siedepunkt der Flüssigkeit zwischen 230—232°. Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben für dieselbe die Formel $C_{11}H_{10}$.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{11}H_{10}$.
C	92.72	92.61	92.94
H	7.38	7.53	7.06
Dampfdichten:	4.92	4.97	4.91.

Eine Probe davon wurde mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Nach längerem Kochen damit verschwindet das Oel und an dessen Stelle scheidet sich beim Erkalten ein weisses Pulver aus. — Dasselbe wurde abfiltrirt und da es sich als flüchtig erwies, sublimirt. So wurden lange, feine, farblose Nadeln erhalten, die in kaltem und in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich waren und deren Schmelzpunkt bei 182° C. lag. Alle diese Eigenschaften stimmen mit jenen der Isonaphtoësäure überein.

Eine weitere Partie der Flüssigkeit wurde in Alkohol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure versetzt. Beim Erkalten schieden sich lange, feine, zu Büscheln vereinigte, orangegelbe Nadeln aus. Dieselben unterscheiden sich von der rein gelb gefärbten und in dickeren Nadeln anschiessenden Pikrinsäureverbindung des Naphtalins schon durch ihre Farbe, und durch ihre haarfeinen, verfilzten Formen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt derselben constant zwischen 116 und 117° C., während die Pikrinsäureverbindung des Naphtalins bei 149° schmilzt. Aus der beschriebenen Verbindung setzt verdünntes Ammon beim Erhitzen den Kohlenwasserstoff in flüssiger Form wiederum in Freiheit. Eine Analyse dieser Pikrinsäureverbindung gab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{11}H_{10}+C_6H_3(NO_2)_3O$.
C	54.74	54.98
H	3.62	3.49.

Aus allen diesen Versuchen geht darnach mit aller Wahrscheinlichkeit hervor, dass diesem Kohlenwasserstoff die Formel eines Methylnaphtalins zukommt. Nach dem Siedepunkt zu urtheilen, ist es wohl identisch mit dem von R. Fittig und J. Remsen [1]) synthetisch dargestellten.

f) Bei Feststellung der Natur des festen Körpers wurde die erhaltene butterartige Masse durch Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe von dem noch daran haftenden Oele befreit, zwischen Filtrirpapier scharf gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten zunächst einen Schmelzpunkt von 120°; allein durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte er auf 190° gebracht werden. Die Blättchen, die so erhalten wurden, waren leicht sublimirbar und von lichtgelber Farbe, welche um so mehr hervortrat, je öfters dieselben umkrystallisirt wurden.

Analysen und Dampfdichtenbestimmungen, die von dieser Substanz ausgeführt wurden, ergaben für dieselbe die Formel „$C_{15}H_{12}$":

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{12}$.
C	93.58	93.00	93.75
H	6.53	6.61	6.25
Dampfdichten	6.55	6.63	6.64.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich dieser Kohlenwasserstoff zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung. Er löst sich in Essigsäure und giebt dann in dieser Lösung mit Chromsäure gekocht, auf Zusatz von Wasser einen flockigen Niederschlag von gelber Farbe, welcher filtrirt, getrocknet und sublimirt lange, lichtgelbe Nadeln darstellt, deren Schmelzpunkt bei 278—280° liegt.

Zwei von diesem Körper ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben: 8.41 und 8.50; die Anthrachinoncarbonsäure ($C_{15}H_8O_4$) verlangt 8.71 (während die Dampfdichte des Anthrachinons 7.4 ist). Darnach wären diese Krystalle eine Anthrachinonmonocarbonsäure und der Kohlenwasserstoff ein Methylanthracen.

Es ist ferner wahrscheinlich, dass das von mir erhaltene Methylanthracen, trotz der etwas niedrigeren Schmelzpunkte des Kohlenwasserstoffes und der Chinonsäure, mit jenen von Weiler und Fischer dargestellten identisch.

Die Produkte, die ich durch Destillation der Abietinsäure mit Zinkstaub erhalten habe, sind darnach:

Toluol (C_7H_8)
Metaäthylmethylbenzol (C_9H_{12})
Naphtalin ($C_{10}H_8$)
Methylnaphtalin ($C_{11}H_{10}$) und
Methylanthracen ($C_{15}H_{12}$).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

Dabei ist aber zu bemerken, dass das Methylanthracen nur in sehr geringer Menge im Destillate enthalten war, und gewiss als ein secundäres Produkt anzusehen ist.

Aus dem Colophonium habe ich bei der Destillation mit Zinkstaub die nämlichen Produkte und in den gleichen Verhältnissen erhalten wie aus der Abietinsäure, mit Ausnahme des Toluols, das aus dem Colophonium in viel geringerer Menge entsteht.

Von Interesse ist es, dass J. Schreder [1]) bei der Oxydation des Colophoniums mit Salpetersäure ebenfalls Isophtalsäure erhielt, die ich durch Oxydation des Aethylmethylbenzols gewann; ferner, dass Schiel [2]) in der „Harzessenz" einen Körper fand, den er Colophonon nannte, mit der Formel $C_{11} H_{18} O_2$, und dass Curie [3]) durch trockene Destillation des Colophoniums eine Substanz der Formel $C_{11} H_{10}$ erhielt.

Vor Kurzem hat G. Schultz eine Untersuchung über die Zersetzungsprodukte des Terpentinöls durch starke Hitze veröffentlicht. Es ist bemerkenswerth, dass unter den von ihm dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylanthracen, einige, nämlich das Toluol, das Naphtalin und das Methylanthracen, auch bei der Reduction der Abietinsäure und des Colophoniums auftreten.

II. Destillation des Benzoëharzes über Zinkstaub.

In der Meinung, dass der Gegensatz zwischen Terpenharzen und den Harzen im engeren Sinne, der sich beim Verschmelzen mit Aetzkali kund giebt, auch in den mittelst Zinkstaub erhaltenen Reductionsprodukten hervortreten würde, unterwarf ich das Benzoëharz der oben beschriebenen Reaction.

Käufliches Benzoëharz wurde durch Auflösen in Alkohol von fremden Bestandtheilen befreit, sodann zur Beseitigung der darin enthaltenen Benzoësäure mit Sodalösung wiederholt ausgekocht; das so erhaltene Harz mit Wasser gut ausgewaschen, sodann in Alkohol aufgelöst, die Lösung bis zur Syrupdicke abdestillirt und die dicke Flüssigkeit dann in Wasser gegossen. So erhält man eine schöne, glänzende, hellgelblich gefärbte Masse, die getrocknet, zur weiteren Verarbeitung kam.

Die Destillation wurde ebenso wie bei der Abietinsäure ausgeführt, indem das Harz mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf in ein flüchtiges Oel (A), die Hauptmasse des Ganzen, und in einen zurückbleibenden Theer (B) gesondert wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pherm. 172, 93.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 115, 96.
[3]) Jahresber. 1874.

A) Die Reinigung des öligen Destillates erfolgte durch Kochen mit Natrium; bei der darauf folgenden Fractionirung ging der grösste Theil desselben unter 180° über, und wurde in zwei Partien aufgefangen; nur ein geringer Theil destillirte erst über 200°.

Die erste Fraction zeigte bei abermaliger Rectification einen Siedepunkt von 110 — 112° und erwies sich als Toluol.

Eine Analyse und Dampfdichtebestimmung ergaben:

	Gefunden.	Berechnet für $C_7 H_8$.
C	91.32	91.30
H	8.81	8.70
Dampfdichte	3.25	3.17.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und gab Benzoësäure.

Bei der zweiten Fraction lag der Siedepunkt selbst nach mehrmaliger Destillation bei 120° und darüber; Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben:

	Gefunden.			Berechnet für $C_7 H_8$,	$C_8 H_{10}$.
C	91.09	91.00	90.91	91.3	90.56
H	8.81	8.93	9 11	8.7	9.44
Dampfdichte		3.31		3.17	3.66.

Aus diesen Zahlen geht somit hervor, dass diese Fraction grösstentheils aus Toluol bestand, welches daneben auch etwas Xylol enthielt. Eine Probe davon wurde zur weiteren Orientirung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und lieferte beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben einen krystallinischen Rückstand, der sich zum allergrössten Theile in Schwefelkohlenstoff löste. Die Lösung lieferte beim Abdunsten eine krystallinische Masse, die den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigte. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand war ein weisses Pulver, von dem aber wegen der geringen Menge, in welcher er erhalten wurde, nur eine Schmelzpunktbestimmung gemacht werden konnte; diese ergab denselben zu 182°; es ist somit die zweite Säure aller Wahrscheinlichkeit nach Phtalsäure und das beigemachte Xylol, Orthoxylol.

B) Der theerartige Rückstand wurde ebenso, wie bei der Abietinsäure mit Zinkstaub gereinigt, von neuem destillirt und lieferte ein Oel, welches bei der Fractionirung, eine über 200° siedende Flüssigkeit und nur spurenweise einen festen Körper lieferte, der nicht weiter untersucht werden konnte. Die Flüssigkeit wurde mit der früheren, aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Theil des Zinkstaubdestillates, die auch über 200° siedete, vereinigt, und nach mehrfacher Rectification allen ihren Eigenschaften nach, als mit der Fraction des Abietinsäuredestillates identisch gefunden. Sie wurde in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt und gab damit eine krystallinische Ausschei-

dung in Form langer, feiner Nadeln. Dieselben wurden nun öfters umkrystallisirt, und so in zwei Partien geschieden. Die eine war gelb gefärbt, zeigte den Schmelzpunkt 149°, und gab mit Ammoniak gekocht Naphtalin. Die zweite von orangegelber Farbe schmolz bei 117° C. und lieferte beim Kochen mit Ammon ein farbloses Oel.

Darnach war die über 200° siedende Fraction ein Gemenge aus Naphtalin und Methylnaphtalin, was auch die Analyse derselben zeigte:

	Berechnet für Naphtalin.	Gefunden.	Berechnet für Methylnaphtalin.
C	93.73	93.02	92.94
H	6.27	7.00	7.06.

Eine vollständige Trennung der beiden Substanzen gelang nicht, da ihre Quantitäten zu geringe waren.

Die Produkte, die ich somit durch Reduction des Benzoëharzes mit Zinkstaub erhielt, sind:

Toluol, Xylol, Naphtalin, Methylnaphtalin,

wobei zu bemerken ist, dass das weit überwiegende Toluol ist, während die anderen Kohlenwasserstoffe nur in sehr untergeordneten Mengen auftraten.

Ich gedenke diese Untersuchungen fortzusetzen und noch andere Harze in den Kreis derselben zu ziehen.

Wien, 14. December 1877.

Laboratorium des Prof. v. Barth.

---

61. C. Böttinger: Ueber eine Base $C_{19}H_{18}N_2$.

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden die ätherischen Lösungen von einem (Mol.) Gewichtstheil Benzalchlorid und von zwei (Mol.) Gewichtstheilen Anilin zusammengegossen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine sehr kleine Menge eines weissen, krystallinischen Körpers [1]) ab. Die Lösung nimmt allmälig eine goldgelbe Farbe an. Wird sie nach einigen Tagen auf dem Wasserbade verdampft, so entweichen Aether und Benzalchlorid. Salzsaures Anilin und kleine Mengen des salzsauren Salzes einer neuen Base bleiben zurück.

Die Base lässt sich schnell in folgende Weise bereiten. In ein trocknes Reagensrohr bringe man 4 Gr. Benzalchlorid und 4.65 Gr. Anilin und erwärme die Mischung mit einer kleinen Flamme sehr vorsichtig so lange, bis in der Flüssigkeit dunkle Streifen auftreten, dann kühle man rasch. Alsbald erfolgt eine immer noch heftige

[1]) Ueber den Körper werde ich später berichten.

Reaction. Der erstarrte Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak versetzt. Die Base scheidet sich als dichtes, weisses Pulver ab. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in verdünnten wässerigen Säuren, nicht in Wasser auf. Die Lösungen der Salze besitzen zum Theil schöne Färbungen und starke Fluorescenz. Das salzsaure Salz ist auch in Alkohol löslich.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet auf Zusatz von saurem chromsauren Kalium sofort eine violette Masse ab. Die Lösung des salzsauren Salzes scheidet beim Kochen mit Eisenchlorid einen violetten Körper ab. Brom wirkt energisch auf die in Wasser suspendirte Base ein. Natriumamalgam, sowie salpetrigsaures Kali und Essigsäure, verändern die Base nicht.

Der Schmelzpunkt der Base lässt sich nur schwer bestimmen. Der Körper sintert bei 62° und schmilzt gegen 67° C.

Zur Analyse wurde geschmolzene und wieder erstarrte Base verwendet.

I.	0.1965 Gr. Substanz lieferten	0.5954 Gr.	CO_2 =	82.64 pCt.	C
	- - -	0.1207 -	H_2O =	6.82 -	H
II.	0.1009 - - -	0.3064 -	CO_2 =	82.72 -	C
	- - -	0.0638 -	H_2O =	7.00 -	H

Der Formel $C_{19}H_{18}N_2$ entsprechen die Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	83.21 pCt.	82.64 pCt.	82.72 pCt.
H	6.57 -	6.82 -	7.00 -

Die Base ist zweisäurig. Ihr Platindoppelsalz bildet ein gelbbraunes, in Wasser und in warmem Alkohol leicht lösliches Pulver. Das Salz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

0.3203 Gr. Substanz lieferten 0.0913 Gr. Pt entspr. 28.50 pCt. Pt

Der Formel $(C_{19}H_{18}N_2)\,2HCl\,PtCl_4$ entsprechen 28.76 pCt. Pt.

Darmstadt, 21. December 1877.

---

62. C. Krauch: Ueber den Nachweis einiger hauptsächlichen Surrogate im gemahlenen Caffee.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Roggen und Cichorie sind hauptsächlich die zur Zeit als Surrogate des gemahlenen Caffees in Betracht kommenden Stoffe.

Der qualitative Nachweis derselben kann durch das Mikroskop geliefert werden, indem einestheils bei der Cichorie die Milchsaftgefässe auch noch nach dem Brennen der Wurzel leicht erkennbar sind und anderntheils bei dem Roggen, überhaupt den Cerealien, die Stärkekörner einen Anhaltspunkt bieten. Der Caffee selbst ist ausgezeichnet

durch die sehr ins Auge springenden, spindelförmigen gelben Steinzellen, welche ursprünglich über der Samenschale in loser Verbindung liegen, ferner durch die eigenthümlichen knotigen Verdickungen seiner Endospermzellen.

Obgleich sich nun dem Analytiker, namentlich wenn er ein solches Gemisch von den genannten Surrogaten und Caffee selbst hergestellt hat, alle diese oben genannten Merkmale sehr deutlich im Mikroskope zeigen, so bietet dennoch eine derartige practische Untersuchung eines fraglichen Caffees ihre grosse Schwierigkeiten dar und ein Gutachten blos auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung abzugeben, muss, um hier nur eins anzuführen, jedem schon daran sehr gewagt erscheinen, wenn er erstens bedenkt, welch minimale Spuren es sind, die man bei der erforderlichen ziemlich starken Vergrösserung auf einmal unter das Mikroskop bringen kann und zweitens die ungleiche Mischung, welche in derartigen, grobpulverigen Gemengen stets vorliegt, wodurch auch nach vielen verschiedenen Beobachtungen immer noch ein falsches Bild über die Gesammtbeschaffenheit der Waare gewonnen werden kann. Zufällige oder geringe Beimischungen können sich so als die gröbsten Verfälschungen zeigen. Ein weiteres Trocknen und feines Pulvern des fraglichen Caffees beeinträchtigt aber die Umrisse der einzelnen Zellen und Zellencomplexe wesentlich und erschwert auch damit die mikroskopische Beobachtung.

Zur chemischen Unterscheidung der Surrogate speciell der Cichorie vom Caffee ist unter anderen ein Zusatz von Eisenchloridlösung zu der Auskochung des zu untersuchenden Caffees vorgeschlagen; aus Caffee sollen dadurch sämmtliche Farbstoffe niedergeschlagen werden, aus Cichorie dagegen nicht.

Ich kann diese Angabe jedoch nicht bestätigen, indem ich auch bei verschiedenen Caffeesorten durch Zusatz von Eisenchlorid zum Auszug derselben eine nur theilweise Fällung der Farbstoffe beobachtete.

Einfache chemische Reactionen sind zur Unterscheidung von Caffee und den genannten Surrogaten auch nicht anwendbar, weil die Stoffe der Surrogate, welche sich durch besondere Reactionen, wie z. B. Stärkemehl und Zucker, deutlich auszeichnen, auch im Caffee vorhanden sind; die Quantität dieser Stoffe ist jedoch bei Caffee, Cichorie und Roggen sehr verschieden, so verschieden, dass die Vermuthung nahe lag, es könnte eine quantitative Bestimmung genannter Stoffe, soweit es für die Praxis nothwendig ist, zu einer Erkennung sowohl der Art, als auch der Menge der zugesetzten Surrogate führen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend unterzog ich auf Veranlassung des Vorstehers der hiesigen Versuchsstation Dr. J. König eine Anzahl Caffeesorten, sowie einige Surrogate und Mischungen von Caffee und Surrogaten einer chemischen Untersuchung, deren Resultate in nachstehender Tabelle zusammengefasst sind.

a) Auf 100 Theile frischer Substanz berechnet.

	Verschiedene Caffeesorten, gebrannt					Cichorie, gebrannt	Cichorie, ungebrannt	Roggen, gebrannt	Waizen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Roggen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Cichorie, gebrannt
	I	II	III	IV	V						
Wasser	1.55	4.37	1.53	1.47	1.57	4.30	6.89	0.28	—	2.15	2.30
Asche	4.43	4.33	4.78	6.29	4.13	10.37	4.99	2.24	2.75	4.22	4.90
Fett	14.55	11.25	13.63	13.33	14.83	1.10	0.41	1.67	1.80	13.80	12.27
in Wasser löslich	24.82	—	—	—	—	62.60	73.29	31.84	52.65	25.39	29.93
in Wasser unlöslich	73.63	—	—	—	—	33.10	19.82	67.88	47.35	72.86	67.77
Zucker	0.2	nicht bestimmt				22.40	22.20	—	—	0.19	2.25
Zucker nach d. Kochen mit verdünnt. Schwefelsäure	24.21					21.19	nicht bestimmt	75.16	nicht bestimmt	28.97	22.62
Eisenoxyd durch Glühen des Eisenniederschlags	1.95					1.34	2.03	nicht bestimmt			

b) Auf 100 Theile bei 110° getrockneter Substanz berechnet.

	Verschiedene Caffeesorten, gebrannt					Cichorie, gebrannt	Cichorie, ungebrannt	Roggen, gebrannt	Waizen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Roggen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Cichorie, gebrannt
	I	II	III	IV	V						
Asche	4.49	4.52	4.85	6.38	4.19	10.83	5.35	2.43	1.80	4.31	5.1
Fett	14.78	11.76	13.84	13.53	15.6	1.15	0.43	1.68	2.75	14.16	12.55
in Wasser löslich	25.21	23.51	23.23	22.47	nicht bestimmt	65.42	78.71	31.92	52.65	25.98	30.63
in Wasser unlöslich	74.79	76.49	76.77	77.53	nicht bestimmt	34.58	21.28	68.07	47.35	74.46	69.36
Zucker	0.20	nicht bestimmt				23.40	23.84	—	—	0.19	2.30
Zucker nach d. Kochen mit verdünnt. Schwefelsäure	24.59					22.14	nicht bestimmt	75.37	nicht bestimmt	29.60	23.15
Eisenoxyd durch Glühen des Eisenniederschlags	1.98					1.40	2.17	nicht bestimmt			

Die Bestimmungen des Wassers, der Asche und des Fettes geschahen nach den üblichen Methoden.

Zur Bestimmung des in Wasser löslichen und unlöslichen Theiles wurden je 30 Gr. Substanz mit 500 Cc. Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, dann die Masse auf ein gewogenes Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat 1000 Cc. betrug; der dabei unlöslich gebliebene Rückstand wurde bei 110° getrocknet, gewogen und aus seinem Gewichte auch der in Wasser lösliche Theil berechnet.

Zur Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Zuckers wurde das Material mit Wasser ausgekocht, filtrirt, zur Trockene verdunstet, der hierbei gebliebene Rückstand mit heissem 90procentigen Alkohol behandelt und aus dem alkoholischen Auszuge, nachdem er zur Trockene verdunstet war, mit Wasser der Zucker aufgenommen, schliesslich mit Thierkohle entfärbt, im Filtrate der Zucker auf gewöhnliche Weise bestimmt und auf Rohrzucker berechnet.

Die Zahlen, welche sich in der Rubrik „Zucker nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure" befinden, sind folgender Weise erhalten:

Je 3 Gr. Substanz wurden mit 200 Cc. einer 2½procentigen Schwefelsäurelösung 6 bis 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf die Säure mit kohlensaurem Blei beseitigt, dann Thierkohle zugegeben und damit eine Zeit lang in der Wärme digerirt.

Nunmehr wurde das Ganze zuvor mit Wasser auf 500 Cc. gebracht, filtrirt und ein abgemessener Theil des Filtrats mit Fehling'scher Lösung gekocht, das dabei entstandene Kupferoxydul in Oxyd übergeführt und gewogen, das Gewicht des letzteren alsdann auf Rohrzucker berechnet.

Eine Säure von 2½ pCt. scheint für diese Versuche sehr geeignet zu sein, ich erhielt wenigstens bei Controllversuchen unter Anwendung einer solchen Säure stets übereinstimmende Resultate, während dies bei einer verdünnteren Säure nicht der Fall war.

Was endlich den Eisenniederschlag betrifft, so wurde derselbe erhalten durch Fällen eines wässerigen Auszuges der Substanz mit Eisenchloridlösung im Ueberschuss. Den abfiltrirten und gut ausgewaschenen Niederschlag glühte ich und berechnete das Gewicht des Glührückstandes auf Procente der angewendeten Substanz.

Wie man aus obiger Tabelle ersieht, zeichnet sich der Caffee, gegenüber den untersuchten Surrogaten, durch seinen hohen Gehalt an Fett aus, während der Aschendehalt im Vergleich mit der Cichorie, sehr zurücktritt, im Vergleich mit Roggen und Waizen aber sich doppelt so hoch stellt als bei diesen. Wenn auch die Quantität dieser beiden Stoffe bei gröberen Verfälschungen für sich schon einige Anhaltspunkte für die Bestimmung der Grösse der Beimischung geben kann, so ist doch gerade, wenn es sich um geringere Beimischungen

(10—15 pCt.) handelt, weniger Werth darauf zu legen, weil dann die zu erhaltenden Zahlen immer noch innerhalb derjenigen Grenzen schwanken, welche je nach verschiedenen Ernten und Sorten des Caffees erhalten werden.

Weit bessere Anhaltspunkte für diese Frage geben die starken Differenzen der im Wasser löslichen Stoffe (Extract), hauptsächlich für Cichorie und Waizen, weniger für Roggen. Was jedoch für alle Fälle den besten Aufschluss geben wird, ist der Gehalt dieser Stoffe an fertig gebildetem Zucker oder an den durch verdünnte Säure in Zucker überführbaren Substanzen. Was den fertig gebildeten Zucker anbelangt, so ist die Cichorie durch ihren bedeutenden Gehalt an demselben ausgezeichnet, während die Cerealien durch ihren hohen Stärkegehalt eine reichlichere Menge von in Zucker überführbaren Substanzen liefern als der Caffee. Die ausgeführten beiden Analysen der Gemenge eines Caffees mit je 10 pCt. der Surrogate beweisen in der That, welch werthvolle Anhaltspunkte man in der quantitativen Bestimmung des ursprünglich vorhandenen und des durch Kochen mit verdünnter Säure entstehenden Zuckers für die Untersuchung eines fraglichen Caffees besitzt. Während der reine Caffee fast keinen Zucker enthielt, war ein Zusatz von 10 pCt. Cichorie zu demselben schon sicher erkennbar an einem nunmehr über 2 pCt. betragenden Zuckergehalt der Waare, dazu kommt noch ein Plus von 6 pCt. der in Wasser löslichen Stoffe, welches der mit dem Surrogate versetzte Caffee gegenüber dem reinen zeigt.

Das Gemisch von gebranntem Roggen und Caffee zeichnet sich durch einen höheren Gehalt an in Zucker überführbaren Substanzen aus; es enthält bei 10 pCt. Roggenzusatz circa 5 pCt. davon mehr als reiner Caffee.

Die vorstehend beschriebene Untersuchungsmethode liefert hiernach Anhaltspunkte, in fraglichen Fällen annähernd die Menge der Surrogat-Zusätze festzustellen.

Nach vorstehenden und einigen anderen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen kann man die Menge der in Wasser löslichen Stoffe bei der gebrannten Cichorie auf rund 70 pCt., die des gebrannten Caffees auf rund 25 pCt. annehmen; erstere hat daher ein Plus von 45 pCt. an in Wasser löslichen Stoffen.

Hat nun ein gebrannter und gemahlener Caffee des Handels, welcher sich nach der mikroskopischen Prüfung, wie auch durch den vorhandenen fertig gebildeten Zucker als mit gebrannter Cichorie verfälscht erwiesen hat, etwa 30 pCt. in Wasser lösliche Stoffe, so übertrifft er den reinen Caffee hieran um 5 pCt. Die Menge des Cichorien-Zusatzes berechnet sich daher einfach nach der Gleichung:

$$45 : 5 = 100 : x \ (= 11.1);$$

der Caffee hätte demnach einen Zusatz von rund 11 pCt. Cichorie er-

fahren. In ganz derselben Weise berechnet sich die Grösse des Zusatzes von gebranntem Roggen oder von sonstigen Cerealien, bei denen man die Menge der durch verdünnte Schwefelsäure in Zucker überführbaren Stoffe auf rund 70 pCt. der Trockensubstanz feststellen kann, während der wasserfreie Caffee davon rund 25 pCt. besitzt. Selbstverständlich muss auch hier die mikroskopische Untersuchung zunächst qualitativ die Verfälschungsart sicher stellen.

Es wäre wünschenswerth, dass die vorstehenden Zahlen noch durch Untersuchungen mehrerer anderer Proben der genannten Stoffe ergänzt worden wären; denn die Art der Berechnung ist um so richtiger, je mehr die angenommenen Zahlen für die Menge der in Wasser löslichen Stoffe, resp. der in Zucker überführbaren Substanzen der Wirklichkeit entsprächen, d. h. je grösser die Anzahl der Analysen ist, aus denen sie das Mittel bilden. Da mir aber vor der Hand die Zeit zu weiteren Untersuchungen fehlt, so will ich durch vorstehende Abhandlungen nur den Weg andeuten, der zur Berechnung der Grösse des Zusatzes genannter Surrogate eingeschlagen werden kann.

Münster, landw. Versuchsstation, 4. Januar 1878.

---

63. Rudolf Fabinyi: Ueber Diphenoläthan.

(Mittheilung aus d. chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaft. in München.)
(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ter Meer hat durch Behandlung von Phenol mit Chloral und conc. Schwefelsäure Diphenoltrichloräthan dargestellt; Versuche, durch wasserentziehende Mittel Phenol mit Aldehyd zu verbinden, führten aber bisher zu keinem befriedigenden Resultat; es entstanden stets harzartige Massen, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Auf Rath des Hrn. Baeyer unternahm ich die nochmalige Untersuchung dieses Gegenstandes, und es ist mir schliesslich gelungen, die vorausgesetzte einfachste Verbindung von Phenol mit gewöhnlichem Aldehyd und deren Benzoylderivat in reinem, krystallinischem Zustande zu erhalten.

Das eingeschlagene Verfahren beruhte auf der Anwendung von Zinntetrachlorid[1]), welches in eine kalt gehaltene Mischung von geschmolzenem (etwas überschüssigem) Phenol mit Paraldehyd, tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln hinzugefügt wurde.

Die schon durch die ersten Tropfen eingeführte Röthung der Mischung durchläuft im Verlaufe der Reaction sämmtliche Nuancen dieser Farbe, das Gemenge wird zäher und bildet schliesslich ein halb-

[1]) Dieses Reagens hatte sich auch bei der Darstellung der Phtaleïne gut bewährt.

festes, braunrothes Harz. Wenn nach einem halbstündigen Stehen noch Dämpfe von Zinnchlorid an dem Produkte bemerkbar sind, wird das weitere Zutröpfeln unterlassen und das Reactionsprodukt zunächst mit kaltem Wasser möglichst sorgfältig ausgewaschen. Hierauf bis zum Schmelzen in Wasser erwärmt, und diese Operation mit neuen Wassermengen einige Mal wiederholt. (Das Auskochen mit Wasser muss aus später anzuführenden Gründen unterlassen werden.)

Durch längeres Einleiten von überhitzten Wasserdämpfen werden die letzten Spuren von Phenol entfernt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich zugleich eine nicht unerhebliche Menge eines die Augen stark angreifenden, höchst wahrscheinlich aus Crotonaldehyd bestehenden Körpers. Das zurückbleibende Harz wird in Aether aufgenommen, zur vollständigen Entwässerung über Chlorcalcium stehen gelassen, filtrirt und der Aether abgedampft. Der Körper bildet nach dem Erkalten ein dunkelbraunes, in dünnen Schichten roth durchscheinendes, äusserst hartes, geruchloses Harz mit muscheligem Bruch.

Gewöhnlich in Anwendung kommende Reinigungs- und Krystallisirungsmittel reichen bei diesem Harze nicht aus, und es gelingt nur durch Operiren in möglichst verdünntem Raume, einen beträchtlicheren Theil des Harzes in brauchbarem Zustande zu erhalten. Zwar ist eine partielle Zersetzung auch hierbei nicht zu vermeiden, denn es condensiren sich im weiten Vorlegerohre auch Phenol und andere äusserst übelriechende Körper in krystallinischem Gemenge mit dem erwarteten Condensationsprodukt.

Die Destillation verläuft bei fortwährendem, starken Evacuiren — Druck von 0—10 Mm. — bei einer Temperatur von 225—230° C. Beträgt der Druck über 10 Mm. und muss die Temperatur um wenige Grade nur gesteigert werden, so erfolgt totale Zersetzung unter massenhafter Entwickelung weisser Dämpfe.

Der auf diese Weise erhaltene Körper wird am besten durch wiederholtes Auskochen mit Ligroin, in welcher Flüssigkeit er beinahe vollkommen unlöslich ist, von Phenol und den übrigen Verunreinigungen befreit. Der Rückstand in kochendem Benzol gelöst und bis zur starken Trübung mit Ligroin versetzt, ergiebt in einigen Stunden eine prachtvolle Krystallisation weisser, concentrisch gruppirter, starker Nadeln.

Der Körper scheint mit einem halben Molekül Benzol zu krystallisiren. Nach Analogie der Condensationen von Chloral mit Phenol, Thymol etc. lässt sich der Verlauf der Reaction bei der Condensation von Phenol mit Aldehyd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CH_3 . COH + 2\,C_6H_5 . OH = H_2O + CH_3 . CH : (C_6H_4 . OH)_2.$$

Es berechnen sich nun für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_2$:

C 78.50 pCt. H 6.54 pCt.

Für denselben Körper mit einem halben Molekül Benzol krystallisirt $2(C_{14}H_{14}O_2), C_6H_6$

C 80.63 pCt. H 6.72 pCt.

Gefunden wurden in der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung an

C 80.66 pCt. H 6.82 pCt.

Daten: Substanz . . . . 0.2600 Gr.
CO_2 . . . . . 0.7690 -
H_2O . . . . . 0.1595 -

Unzweifelhaft sprechen aber für das in der obigen Gleichung ausgedrückte Atomverhältniss die Resultate von Analysen, welche mit dem aus siedendem Wasser umkrystallisirten Körper ausgeführt wurden. Derselbe bildet weiche, weisse, stark glänzende Blättchen. Getrocknet über Schwefelsäure.

Daten:	1) Substanz 0.2590 Gr.		2) Substanz 0.2065 Gr.
	CO_2 . . 0.7445 -		CO_2 . . 0.5941 -
	H_2O . . 0.1532 -		H_2O . 0.1217 -
	Gefunden.		Berechnet für $CH_3 . CH : (C_6H_4 . OH)_2$.
C	78.40	78.46	78.50
H	6.55	6.55	6.54.

Das Diphenoläthan[1]) schmilzt bei 122° (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich von 180° an stark röthet und bei 230°, bei derselben Temperatur, bei welcher die Verbindung im Vacuum überdestillirt, gänzlich verkohlt. Leider ist die Ausbeute an seiner Substanz bei der bisherigen Darstellungsweise noch immer so gering gewesen, dass ausser einer Benzoylverbindung keine weiteren Derivate dargestellt, ebensowenig eingehende Studien seiner Umsetzungsprodukte vorgenommen werden konnten. Angeführt mag blos werden, dass Natronlauge und Ammoniak die Verbindung leicht lösen; Säuren fällen den ursprünglichen Körper aus.

Mit Kali geschmolzen scheint die Substanz bei 180° nicht erheblich verändert zu werden, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein.

In der wässerigen Lösung des Diphenoläthans erzeugt basisches Bleiacetat einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure leicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelbbraunen Niederschlag hervor; salpetrige Säure eine dunkelgrüne Färbung.

Durch Oxydation konnten bis jetzt weder in saurer noch in alkalischer Lösung charakteristische Körper erhalten werden. Als charakteristischste Reaction auf das Diphenoläthan kann dessen Verhalten zu einer verdünnten ammoniakalischen Silberlösung erwähnt werden.

[1]) ter Meer (diese Berichte VII, 1202) hat durch Reduction des Diphenoltrichloräthans mittelst Zinkstaub nicht Diphenoläthan, sondern Diphenoläthylen (Dioxyphenyläthylen) erhalten vom Schmelzpunkt 280°.

Wird nämlich die Verbindung mit salpetersaurem Silber in ammoniakalischer Lösung erwärmt, so erfolgt deren Zersetzung sehr rasch unter Abscheidung eines Silberspiegels und Auftreten von Aldehydgeruch.

Beim Bromiren der Verbindung in essigsaurer Lösung wurde ein drusige Krystalle bildendes Bromderivat erhalten, doch in einer zur Analyse ungenügenden Menge.

Dibenzoyldiphenoläthan.

Zur Feststellung der Zahl der in der Verbindung enthaltenen Hydroxyle wurde die Darstellung der Benzoylverbindung unternommen. Durch dreistündiges Kochen der reinen Substanz mit Benzoylchlorid, Digeriren des erstarrten gelblichen Produktes mit verdünntem kohlensaurem Kali, Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, wurde die Benzoylverbindung in feinen, glänzenden, gelblich weissen, langen Nadeln gewonnen. Die Ausbeute ist theoretisch.

Die Verbindung ist in Benzol schwer, in Aether nur in der Wärme löslich. Am schönsten krystallisirt sie aus Aceton, in welchem sie am leichtesten löslich ist, in messbaren, zugespitzten Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei 152° gefunden (uncorr.), und tritt Färbung der Verbindung erst bei 270° ein. Die geschmolzene Substanz erstarrt erst bei 90° wieder.

Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Daten: Substanz . . 0.2047 Gr.
CO_2 . . . 0.5954 -
H_2O . . . 0.0985 -

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_3.CH(CH_4O.CO.C_6H_5)_2$.
C	79.33	79.62
H	5.35	5.21

Es sind somit zwei Benzoylgruppen in das Condensationsprodukt eingetreten, und die Bildung der Verbindung kann in folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$CH_3.CH:(C_6H_4.OH)_2 + 2\,C_6H_4.CO.Cl = 2\,HCl + CH_3.CH:(C_6H_4.O.CO.C_6H_5)_2.$$

Die Untersuchung dieses Gegenstandes wird fortgesetzt.

64. A. Steiner: Ueber Dithymoläthan.

(Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akademie d. Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jäger[1]) hat durch Behandlung von Thymol mit Chloral und conc. Schwefelsäure das Dithymoltrichloräthan[2]) erhalten. Aldehyd vereinigt sich unter diesen Bedingungen allerdings auch mit dem Thymol, indessen bilden sich dabei harzartige Produkte, welche nicht in krystallisirten Zustand gebracht werden können. Dagegen gelang es nach demselben Verfahren, welches zur Bereitung des Diphenoläthans gedient hat, die entsprechende Verbindung darzustellen. Das so direct aus Aldehyd erhaltene Dithymoläthan, erwies sich, wie voraus zu sehen war, als identisch mit den von Jäger durch Reduction der Chloralverbindung bereiteten Substanz.

Zur Darstellung der Substanz wird eine Lösung von 50 Theile Thymol in 10 Theilen Paraldehyd in einem Kolben in kleinen Portionen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Zinnchlorid und Chloroform unter beständigem Schütteln und unter Abkühlung versetzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth, wird nach und nach undurchsichtig und bildet schliesslich eine zähe, gelbe Masse. Das Zusetzen von Zinnchlorid wird so lange fortgesetzt, als noch eine geringe Erwärmung stattfindet und bis die Masse weisse Dämpfe auszustossen beginnt. Man lässt die zähe Masse nun einige Stunden stehen, bringt Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Aus dem Rückstand wird das überschüssige Thymol durch Behandlung mit Wasserdampf entfernt, die erhaltene feste Masse getrocknet aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich die grösste Menge des Dithymoläthans als kleine, weisse Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Benzol in vollkommen reinem Zustande erhalten werden.

Dithymoläthan.

Aus Benzol krystallisirt Dithymoläthan in kleinen, weissen Nadeln, aus Alkohol in grossen Platten, die alsbald an der Luft verwittern, die aus Benzol krystallisirte Substanz gab folgende Zahlen:

0.1500 Gr. Substanz geben 0.444 Gr. CO_2 und 0.1252 Gr. H_2O

	Berechnet.	Gefunden.
C	80.98	80.73
H	9.20	9.27

Es lässt sich desshalb das Dithymoläthan durch Krystallisiren aus Benzol in vollkommen reinem Zustande erhalten, während es

[1]) Diese Berichte VII, 1197; Journ. of the Chem. Soc. 1877, I, 262.

[2]) Bei der Benennung der Phenolcondensationsprodukte erscheint es zweckmässiger, das Phenol mit der Endsylbe „ol“ anstatt „yl“ einzuführen, weil bei der letzteren früher gebrauchten Bezeichnung Zweideutigkeiten nicht zu vermeiden sind, z. B. „Diphenoläthan.“ B.

Jäger bei der aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirten Substanz, nur durch starkes Erhitzen gelangt, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Der Schmelzpunkt des Dithymoläthans liegt bei 185°, Jäger fand 180°. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, beinahe unlöslich in kochendem Petroleumäther.

Dithymoläthan lässt sich unzersetzt destilliren. Aetzkali löst es in der Kälte nur wenig auf, sehr leicht jedoch beim Erwärmen, auf Zusatz von Säuren wird das ursprüngliche Produkt ausgefällt.

Diacetyldithymoläthan.

Dithymoläthan wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur unvollkommen acetylisirt, dagegen bei tagelangem Erhitzen auf 160 bis 170° vollkommen in die Diacetylverbindungen übergeführt:

0.1362 Gr. Substanz gaben 0.3805 CO_2 und 0.1033 Gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{34}O_4$.	Gefunden.
C	76.09	76.19
H	8.29	8.42

Das Diacetyldithymoläthan krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°, es lässt sich unzersetzt destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol und in heissem Petroleumäther.

Dibenzoyldithymoläthan.

Wie Essigsäureanhydrid verhält sich auch Benzoylchlorid. Man erhitzt Dithymyläthan mit einem kleinen Ueberschuss von Benzoylchlorid mehrere Stunden im Oelbad auf 150°, löst die gelbgefärbte Masse in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die unreine Benzoylverbindung krystallinisch ab, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 190° schmelzen:

0.1455 Gr. Substanz gaben 0.4314 Gr. CO_2 und 0.942 Gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{38}O_4$.	Gefunden.
C	80.90	80.86
H	7.12	7,19

Das Dibenzoyldithymoläthan ist leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Aether und Aceton, schwer dagegen in denselben Lösungsmitteln in der Kälte. Es lässt sich ebenfalls unzersetzt destilliren.

Diäthyldithymoläther.

Wird Dithymoläthan in Alkohol gelöst, mit der theoretisch berechneten Menge Jodäthyl (2 Moleküle) und Aetzkali in einem Kolben mit Rückflusskühle mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt, die alko-

holische Lösung eingedampft, hierauf in Wasser gegossen um das gebildete Jodkalium zu entfernen, die weisse Masse in Alkohol gelöst, so krystallisirt nach längerer Zeit der Aether aus, der durch oftmaliges Umkrystallisiren von den harzartigen Beimengungen getrennt werden kann.

Aus Alkohol krystallisirt derselbe in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 72° schmelzen. Bei 100° getrocknet, entweicht der Krystallalkohol, und es bleibt eine dickflüssige Masse zurück, die nach einiger Zeit porzellenartig wird.

Die vom Alkohol befreite Masse gab folgende Zahlen:

0.0713 Gr. Substanz gaben 0.2125 Gr. CO_2 und 0.066 Gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2$.	Gefunden.
C	81.67	81.27
H	9.94	10.28

Der Aether ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und Methylalkohol.

Die Versuche, ein krystallisirtes Nitroprodukt zu erhalten, führten zu keinem Resultat, ebensowenig gelang es ein gut charakterisirtes Bromderivat zu erhalten.

Oxydation des Dithymoläthans.

Wird Dithymoläthan mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, so erhält man ein gelbes Oel, welches mit Wasser dämpfen flüchtig ist und in der Vorlage zu gelben Krystallen erstarrt, die alle Eigenschaften des Thymochinons[1]) besitzen. Wird das Diacetyldithymoläthan mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, so erhält man ebenfalls Thymochinon. Mit Chromsäure und Eisessig wird nur eine schmierige Substanz erhalten, die den Thymolgeruch zeigte.

---

65. O. R. Jackson u. H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns in dem Nachlauf eines unter eigenthümlichen Umständen dargestellten Holzgeistes eine reichliche Menge Furfurols aufgefunden. Kurz darauf ist die erste Mittheilung Baeyer's[2]) erschienen, in Folge deren die von unserer

---

[1]) Jäger (Inauguraldissertation, Bonn 1875), hat bei dieser Reaction ein Produkt erhalten, welches sich wie Thymochinon verhielt, aber bei 148° anstatt 45° schmolz und höchstwahrscheinlich aus theilweise polymerisirten Thymochinon bestand, vergl. Liebermann, diese Ber. X, 2177.

[2]) Diese Berichte X, 355.

Seite angefangenen Arbeiten aufgegeben wurden [1]). Da uns eine beliebig grosse Menge Furfurols zur Verfügung stand, wandten wir uns an den Hrn. Prof. Baeyer mit der Frage, ob wir unser Material nicht irgendwie verwerthen könnten, ohne ihm zu nahe zu treten, und erhielten zur Antwort die überaus gütige Aufforderung, die Mucobromsäure von Schmelz und Beilstein einem näheren Studium zu unterwerfen. Die ersten Resultate dieser Untersuchung erlauben wir uns der Gesellschaft hiermit vorzulegen.

Nach Schmelz und Beilstein [2]) spaltet sich die Mucobromsäure beim Kochen mit Barythydrat in Kohlensäure, Monobromacetylen, und eine Säure, deren Barytsalz in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Diese Säure nennen sie Muconsäure, geben ihr die Formel $C_4H_2O_3$ und drücken ihre Entstehung durch die Gleichung aus:

$$2C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_4H_2O_3 + C_2HBr + 2CO_2 + 3HBr.$$

Um diese Zersetzung genauer verfolgen zu können, haben wir sie auf folgende Weise ausgeführt. Eine gewogene Menge Mucobromsäure, die nach der von Limpricht [3]) gegebenen Methode dargestellt war, wurde in einen mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben gebracht und in wenig Wasser gelöst. Das obere Ende des Kühlers war mit einigen Waschflaschen verbunden, die mit einer aus reinem Kupfersulfat und metallischem Kupfer dargestellten ammoniakalischen Kupferoxydullösung gefüllt waren. Nachdem die in dem Apparat befindliche Luft durch reinen Wasserstoff verdrängt war, liessen wir eine gemessene Quantität titrirter Barytlösung einfliessen, erhitzten zum Sieden und verdrängten nach beendeter Einwirkung die gebildeten gasförmigen Produkte wiederum durch Wasserstoff. Wir bestimmten alsdann die Mengen der verschiedenen Produkte: a) des ausgeschiedenen kohlensauren Baryts, b) des schwerlöslichen Barytsalzes, durch Abdampfen der von überschüssigem Barythydrat durch Kohlensäure befreiten Lösung gewonnen, c) des in den Waschflaschen als Brommonium befindlichen Broms, d) das Volum des aus der gut ausgewaschenen rothen Kupferverbindung beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure sich entwickelnden Kohlenwasserstoffs. Nachdem wir den Versuch einige Male wiederholten mit je $2\frac{1}{4}$, $4\frac{1}{2}$ und 6 Molekülen BaO_2H_2 auf ein Molekül $C_4H_2Br_2O_3$, fanden wir, dass bei steigenden Mengen Barythydrat die Ausbeute an schwer löslichem Barytsalz zunahm, während die erhaltenen Mengen von Brom, von Kohlenwasserstoff und von kohlensaurem Baryt in etwa demselben Verhältniss abnahmen. Es finden also unter diesen Umständen zwei von einander unabhängige Zersetzungen statt; durch die eine wird das schwerlösliche Barytsalz, durch die andere der gebromte Kohlenwasserstoff

[1]) Diese Berichte X, 936.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm., III. Suppl. 280.
[3]) Ann. Chem. u. Pharm. CLXV, 293.

gebildet. Wir konnten jedoch selbst bei grossem Ueberschuss von Barythydrat die Bildung von gebromtem Kohlenwasserstoff nicht ganz verhindern.

Da es uns zuerst von Wichtigkeit war, die Muconsäure näher kennen zu lernen, so haben wir das schwer lösliche Barytsalz unter Anwendung von 5 bis 6 Molekülen Barythydrat auf die oben beschriebene Weise dargestellt.

Bei langsamen Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhielten wir dünne Krusten, genau nach den Angaben von Schmelz und Beilstein, die kaum krystallinische Structur besassen; beim raschen Einkochen dagegen über freiem Feuer schied sich das Salz zum grössten Theil in Form zarter, atlasglänzender Nadeln aus.

Die wässerige Lösung des Barytsalzes gab mit Bleizucker einen weissen, bald schön krystallinisch werdenden Niederschlag, unter dem Mikroskop als aus kleinen, rhombischen Täfelchen bestehend, leicht zu erkennen. Auf Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz in Gestalt kleiner, kurzer Nadeln nieder. Zur Analyse wählten wir das Bleisalz.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_3H_2O_4Pb$	C_4O_3Pb.
Pb	67.22	66.99	68.32
C	11.18	11.65	15.84
H	0.88	0.65	—

Die erhaltenen Zahlen stimmen also mit der Zusammensetzung des malonsauren Bleies überein.

Aus dem Bleisalz haben wir mittelst Schwefelwasserstoff die freie Säure gewonnen. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in rhombischen, blätterigen Tafeln. Den Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Säure fanden wir, bei 131.5—132°, mit der Angabe von Heintzel [1]) übereinstimmend.

Es ist zu bemerken, dass Schmelz und Beilstein die Formel $C_4H_2O_3$, auf zwei Wasserbestimmungen und eine Barytbestimmung gestützt, aufgestellt haben, und dass die Zahl, welche sie erhalten haben, nicht so sehr von dem Barytgehalt des wasserfreien malonsauren Baryts abweicht. — 68.6 statt der berechneten 67.8.

In den Mutterlaugen haben wir neben Brombarium ameisensauren Baryt leicht nachweisen können. Beim Erhitzen einer mit Silbernitrat versetzten, vom Bromsilber abfiltrirten Lösung erhielten wir sogleich eine starke Silberausscheidung.

Die Zersetzung der Mucobromsäure durch überschüssigen Baryt findet also ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in der Gleichung:

$$C_4H_2Br_2O_3 + 3\,H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2\,HBr.$$

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIX, 132.

Wir haben jedoch nur etwa die Hälfte des von dieser Gleichung verlangten malonsauren Baryts erhalten können und müssen jedenfalls die zweite, den gebromten Kohlenwasserstoff gebende Reaction genauer studiren, ehe wir uns bestimmter aussprechen.

Cambridge, Mass., Harvard College, 20. Januar 1878.

---

66. Victor Griessmayer: Bestimmung des Glycerins und Hopfenharzes im Biere.

(Eingegangen am 7. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

300 Cc. Bier werden langsam im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ = 100 Cc. eingedampft.

Man bringt den Rest in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben mit engem Halse und dazu das doppelte Volumen Petroleumäther (200 Cc.). Man verschliesst nun den Kolben mit Daumen oder Stopfen und schüttelt 3—4 mal immer 5 Minuten ordentlich durch, lässt circa 3 Stunden absetzen und bringt nun die ganze Flüssigkeit in einen geräumigen Scheidetrichter. Hier bleibt sie ungefähr 3—4 Stunden. Dann lässt man die untere braune Flüssigkeit wieder in den $\frac{1}{2}$ Literkolben laufen. Die obere gelatinöse Masse nebst dem überschüssigen Petroleumäther bringt man in eine tarirte Glasschale und überlässt sie zunächst sich selbst.

Die Flüssigkeit im $\frac{1}{2}$ Literkolben wird wiederum mit neuen Mengen (200 Cc.) Petroleumäther behandelt wie oben, dann wieder in den Scheidetrichter gebracht, und nach 4—5 Stunden die untere, nun von Hopfenbestandtheilen befreite Flüssigkeit in den $\frac{1}{2}$ Literkolben abgelassen und sofort mit Barytwasser oder besser mit Bariumalkoholat alkalisch gemacht.

Aus der Glasschale, in welcher sich mittlerweile der überschüssige Petroleumäther vom ausgeschiedenen Hopfenharz scharf getrennt hat, wird ersterer abgegossen und nunmehr die im Scheidetrichter restirende Masse hineingebracht.

Nach einigem Stehen giesst man die Flüssigkeit (Petroleumäther und Spülwasser) ab, bringt die Schale auf's Wasserbad und beendigt die Trocknung über Schwefelsäure. Man wägt, zieht die Tara ab und findet so den Gehalt des Bieres an Hopfenharzen. Die im $\frac{1}{2}$ Literkolben befindliche alkalische Flüssigkeit wird nun in analoger Weise mit dem doppelten Volum einer Mischung von 2 Theilen absolutem Alkohol und 3 Theilen Aethyläther geschüttelt und geschieden. Die wasserhelle ätherische Flüssigkeit bringt man in ein Glaskölbchen und sofort in's Wasserbad, bis aller Aether verdunstet ist. Inzwischen wird die restirende Flüssigkeit nochmals mit derselben Menge obiger Aether-Alkohol-Mischung behandelt und die nach dem Ablas-

sen der braunen Flüssigkeit im Scheidetrichter übrig bleibende Glycerinlösung in das Glaskölbchen von der ersten Beschickung hinzugebracht — wiederum aller Aether auf dem Wasserbade verdunstet und nun die restirende alkoholische Flüssigkeit in eine tarirte Porcellanschale successive eingetragen, deren Inhalt auf dem Wasserbade so vorsichtig eingeengt wird, dass die Operation bis zur zähefliüssigen Consistenz circa 15—20 Stunden erfordert. Dann bringt man die Schale unter den Recipienten über Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure und wägt nach 2 Tagen. Nach Abzug der Tara hat man das Gewicht des Glycerins.

Motive. Das Glycerin ist in Aether nicht unlöslich, zumal nicht aus alkalischer Lösung, wohl aber aus saurer.

Auch von Amylalkohol und Essigäther wird es aus allen Lösungen etwas aufgenommen. Nicht aber von Petroleumäther, in welchem hingegen die Hopfenbestandtheile löslich sind.

---

67. J. T. Stoddard: Ueber Anhydrobenzamidotoluylsäure und eine neue Ketonbase.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss einer Untersuchung über Anhydrotoluyldiamidobenzol führt Hanemann[1]) an, dass er durch Oxydation eine wohlcharacterisirte Säure erhalten habe nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_4CH_3 + 3O = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_4COOH.$$

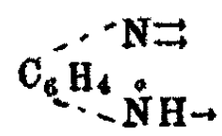
Diese Säure ist der erste Vertreter einer neuen Gruppe von Säuren und von besonderem Interesse als Abkömmling der erst in neuerer Zeit dangestellten und viel studirten sog. Anhydrobasen. Die nähere Untersuchung derselben führte zu folgenden Resultaten. Es ist mir gelungen, die angegebene Formel der Säure durch Verbrennung derselben sowohl, als durch Analysen verschiedener Salze vollständig zu bestätigen. Ich habe die Säure ausserdem dadurch gekennzeichnet, dass ich einen Aether derselben darstellte, der einen innerhalb der Grenzen genauer Beobachtung liegenden Schmelzpunkt besitzt.

Der von Hanemann vorläufig gegebene Name „Anhydrotoluyldiamidobenzolsäure“ scheint mir unzweckmässig zu sein, da er die Constitution der Säure nicht deutlich ausspricht. Sie ist

---

[1]) Diese Berichte X, 1712.

der einfachsten Auffassung nach eine Paratoluylsäure, in der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch die Gruppe



vertreten sind und ihr kommt am natürlichsten der Name Anhydroorthodiamidobenzolparatoluylsäure oder abgekürzt Anhydrobenzamidotoluylsäure zu.

Das Anhydrotoluyldiamidobenzol (Schmpkt. 268°) lässt sich am besten dadurch darstellen, dass man Toluylorthonitranilid (aus Paratoluylsäurechlorid) durch eine kräftige Wasserstoffentwicklung reducirt. Die so erhaltene Base wurde mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure oxydirt und die gebildete Säure nach Fällen und Auswaschen mit Wasser durch Bildung des sehr löslichen Ammonsalzes von etwa zurückgebliebener unoxydirter Base getrennt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol ist sie leicht rein zu erhalten.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem dagegen ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung in feinen Nadeln, die anderthalb Molekül Krystallwasser enthalten.

In kaltem und warmen Alkohol löst sie sich leichter auf als in kaltem und warmen Wasser und krystallisirt aus demselben in langen, concentrisch gelagerten Nädelchen, die zwei Molekül Krystallwasser enthalten. Sie ist nur eine schwache Säure und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen erst bei Erwärmung aus. Wie man erwarten konnte, schmilzt sie erst sehr hoch erhitzt — gegen 300° — also so hoch, dass sich ihr Schmelzpunkt nicht genau bestimmen lässt. Sie ist sehr schwer verbrennbar und nur nach wiederholten Versuchen ist es mir gelungen, durch stundenlanges Erhitzen im Sauerstoffstrom eine vollständige Verbrennung zu erzielen.

Die Alkalisalze der Säure zeichnen sich durch ihre grosse Löslichkeit und die Neigung übersättigte Lösungen zu bilden aus. Das Kaliumsalz krystallisirt besonders schön, das Natriumsalz nur schlecht und das Ammonsalz unter theilweiser Spaltung in die Säure und Ammoniak. Durch Eintrocknen bei 100° wird diese Spaltung eine vollständige. Die übrigen Salze sind entweder ziemlich schwer oder ganz unlöslich in Wasser, und einige scheinen nur schwer zu krystallisiren (z. B. das Zn-, Mn-, Pb-Salz), während andere (wie das Ba-, Ca-Salz) sehr leicht gute Krystalle liefern.

Die Verbrennung der bei 160° getrockneten Säure gab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4COOH$.		Gefunden.
C_{14}	168	70.59 pCt.	70.89 pCt.
H_{10}	10	4.20 -	4.66 -
N_2	28	11.77 -	12.45 -
O_2	32	13.44 -	—
	238	100.00	

Das Bariumsalz

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4COO\right)_2Ba + 6H_2O$$

bildet kleine, farblose, zusammengewachsene Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das Salz verliert fünf Mol. Wasser über Schwefelsäure, das letzte erst bei 170°.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	22.42 pCt.	22.58 pCt.

Das Calciumsalz

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4COO\right)_2Ba + 5H_2O$$

bildet feine Nädelchen — verliert Wasser nur äusserst langsam über Schwefelsäure — und zieht in wasserfreiem Zustand Feuchtigkeit stark an.

	Berechnet.	Gefunden.
Ca	7.78 pCt.	7.76 pCt.

Das Kaliumsalz

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4COOK + 7H_2O$$

krystallisirt in schönen, seidenglänzenden, langen Nadeln, die ihr Krystallwasser beim längeren Stehen über Schwefelsäure vollständig verlieren. Das Salz ist äusserst löslich und bildet leicht eine übersättigte Lösung.

	Berechnet.	Gefunden.
K	14.13 pCt.	14.12 pCt.

Das Silbersalz

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4COO\right)_2Ag_2$$

ist fast ganz unlöslich in Wasser; es wird durch Fällung des Bariumsalzes mit Silbernitrat als weisser, gallertartiger Niederschlag erhalten.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	31.30 pCt.	31.56 pCt.

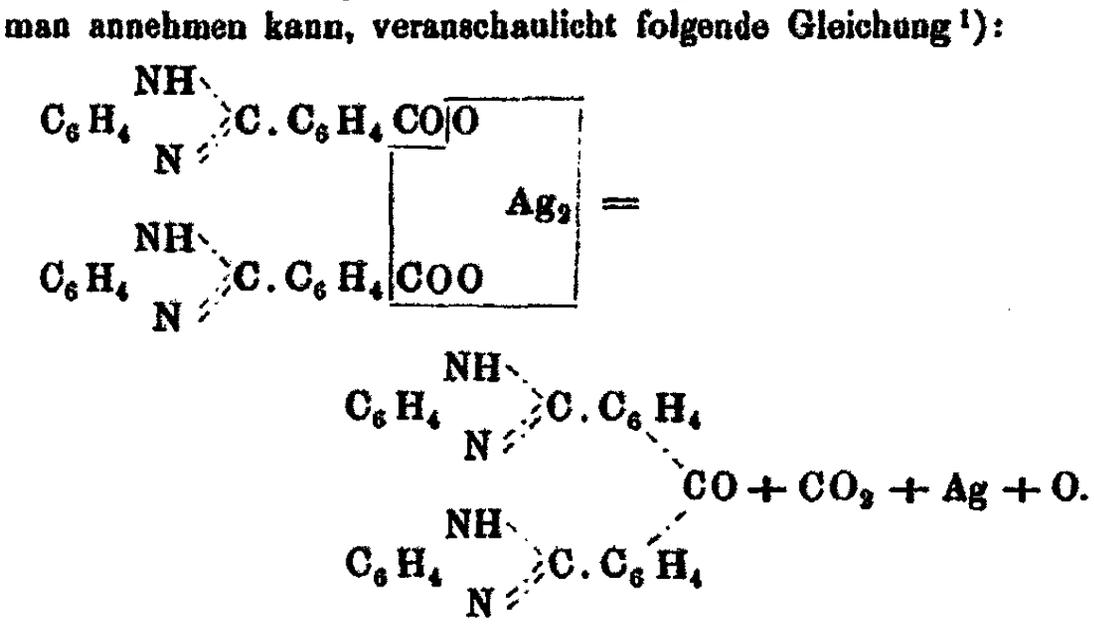
Der Aethyläther

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C_6H_4CO.OC_2H_5$$

ist in Wasser ganz unlöslich, aus Alkohol krystallisirt er in farblosen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 242—243°.

Beim Erhitzen der zur Analyse bestimmten Menge des Silbersalzes im Porcellantiegel bemerkte ich einen schön krystallisirten Anflug, welcher sich unter dem Tiegeldeckel angesammelt hatte.

Diese kleine Menge so erhaltener Verbindung habe ich untersucht und gefunden, dass dieselbe in Wasser und Alkalihydroxyd unlöslich war, sich leicht dagegen in verdünnter Salzsäure auflöste, aus welcher Lösung durch Concentration oder Zusatz von starker Salzsäure schöne farblose Krystalle sich ausscheiden. Dem Verhalten nach lag hier in der neuen Verbindung eine Base vor. Um sie näher zu kennzeichnen und untersuchen zu können, habe ich eine grössere Menge des genannten Silbersalzes dargestellt und in einem gebogenen Rohr von schwer schmelzbarem Glase unter möglichstem Luftabschluss erhitzt. Erst nach stärkerem Erhitzen ist die Destillation vollendet und es bleibt dann ein Schwamm von fast reinem Silber zurück, das durch etwas abgespaltene Kohle schwarz gefärbt ist. Die reichliche Menge der neuen Verbindung, welche man auf diese Weise erhält, weist auf eine verhältnissmässig einfache Zersetzung hin. Die einfachste, welche man annehmen kann, veranschaulicht folgende Gleichung[1]):



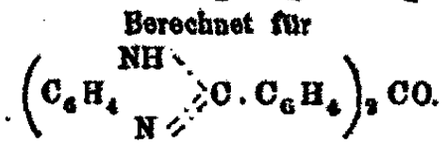
$$\begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4CO \\ C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4COO \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \\ \end{matrix} \Big\} Ag_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4 \\ C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_4 \end{matrix} \Big\} CO + CO_2 + Ag + O.$$

Die so gebildete Verbindung würde eine Base sein und Salze durch Anlagerung zweier einwerthiger Bestandtheile oder Gruppen, die zusammen eine Säure bilden, an jedes der Stickstoffatome erzeugen können. Die Analysen der dargestellten Salze sowohl als die Stickstoffbestimmung der freien Base stimmen mit diesen Annahmen sehr gut überein. Die Base ist sehr löslich in Alkohol und krystalli-

[1]) Diese Berichte X, 1712.

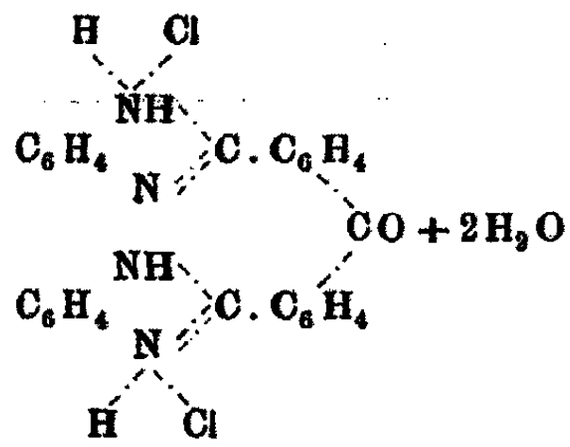
sirt aus demselben in schönen, kurzen, farblosen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 277°. Ich gebe ihr vorläufig den Namen **Anhydrotolylketamin.**

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:



	Berechnet für $\left(C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} \!\!> C.C_6H_4\right)_2 CO.$	Gefunden.
N	13.53 pCt.	14.30 pCt.

Das salzsaure Salz

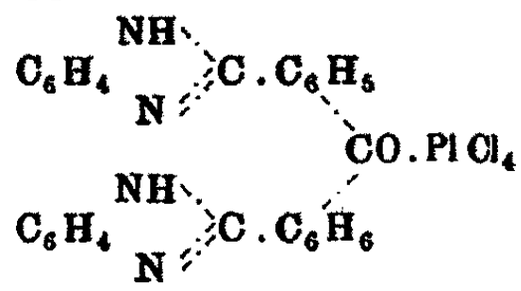


ist äusserst löslich in Wasser, fast unlöslich in wässriger, starker Salzsäure. Es krystallisirt in langen, haarförmigen Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthalten.

Die Wasser- und Chlorbestimmungen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	6.88 pCt.	6.82 pCt.
Cl	14.58 -	13.94 -

Das Platindoppelsalz



fällt als hellgelber Niederschlag aus einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid aus. In Wasser ist es fast unlöslich.

Die Analyse gab folgende Werthe:

	Berechnet.	Gefunden.
Pl	23.89 pCt.	23.62 pCt.

Göttingen, Univ.-Laborat. d. Prof. Hübner, den 7. Febr. 1877.

68. Julian Grabowski: Ueber die Verbindungen von Naphtalin mit Chloral.

(Eingegangen am 9. Februar.)

α- und β-Dinaphtyltrichloräthan.

Vor einiger Zeit[1]) habe ich gezeigt, dass Naphtalin und Chloral bei Gegenwart von Schwefelsäure unter Austritt von Wasser sich zu Dinaphtyltrichloräthan verbinden und zwar nach folgender Gleichung:

$$CCl_3 . CHO + 2C_{10}H_8 = H_2O + CCl_3 . CH(C_{10}H_7)_2.$$

Die beste Darstellungsmethode für die obige Substanz ist die folgende. Zu einem Gemisch von drei Theilen Chloral, acht Theilen Naphtalin und sechs Theilen Chloroform werden unter fortwährendem Umrühren sechs Theile englische und später die gleiche Quantität rauchende Schwefelsäure zugesetzt. Das Gemisch färbt sich anfangs roth, später violet und allmählig verschwinden die Naphtalinkrystalle. Sobald das Gemenge blauviolet erscheint, wird es faserig und die Reaction ist beendet. Da das Gemisch bei Zusatz von Schwefelsäure sich erwärmt, so ist es nöthig zu kühlen. Sobald die Temperatur sich nicht mehr erhöht, wird das Gemisch mit 15—20 Theilen kalten Wassers versetzt, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand zunächst mit kaltem Wasser ausgewaschen, nachher mit 10—15 Theilen Wasser ausgekocht und filtrirt. Das auf dem Filter gesammelte, in Alkohol unlösliche Produkt wird in dem gleichen Gewichte siedenden Benzols gelöst, filtrirt, worauf sich beim Erkalten des heissen Filtrats β-Dinaphtyltrichloräthan abscheidet. Hr. Hinze hatte die Güte die Krystallform zu bestimmen und mir darüber Folgendes mitzutheilen: β-Dinaphtyltrichloräthan krystallisirt im biklinometrischen System. Das Verhältniss der Klinodiagonalen zur Orthdiagonale

$$a : b = 1.8766 : 1$$

und die Axenschiefe:

$$a\,c = 97^0\ 4'.$$

β-Dinaphtyltrichloräthan ist unlöslich in kaltem Alkohol, nur wenig in siedendem und in Aether, sehr leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Anilin. Es schmilzt bei 156° C. Bei der Destillation verliert es ein Molekül Salzsäure und geht in das β-Dinaphtyldichloräthylen über. Wird indessen statt des durch Krystallisation gereinigten Dinaphtyltrichloräthans das rohe, nur mit Wasser ausgewaschene Produkt der Destillation unterworfen, so wird nicht allein das β-Dinaphtyldichloräthylen, sondern auch gleichzeitig das isomere α-Dinaphtyldichloräthylen erhalten. Obgleich ich bisher das zweite Dinapthyltrichloräthan in analytisch reinem Zustande nicht erhalten habe, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Chloral auf Naphtalin gleichzeitig zwei isomere Dinaphtyltrichloräthane ent-

[1]) Diese Berichte VI, 224.

stehen. Die erste derselben, d. h. die α-Verbindung, findet sich vorwiegend in den alkoholischen Laugen, worin sie bedeutend leichter löslich ist und in dem Maasse, als der Alkohol verdunstet, scheidet sie sich daraus in Form von drusigen Krystallen oder harzigen Massen ab, die jedoch noch immer grössere Quantitäten der β-Verbindung einschliessen. Bei der Destillation geht die α-Verbindung ebenfalls unter Austritt von einem Molekül Salzsäure in das α-Dinaphtyldichloräthylen über.

Wird β-Dinaphtyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so verliert es ein Molekül Salzsäure und geht in das β-Dinaphtyldichloräthylen über. Mit einem Gemisch von 10 Theilen Kaliumbichromat und 15 Theilen Schwefelsäure (verdünnt mit drei Theilen Wasser) gekocht, unterliegt es keiner Veränderung. Bis auf 180° C. damit erhitzt, geht es nach Verlauf von 24 Stunden vollständig in das β-Dinaphtyldichloräthylen über. In Chloroform gelöst und mit Brom behandelt entwickelt es Bromwasserstoff, es wurde indessen das gebromte Produkt nicht näher untersucht. Mit rauchender Salpetersäure bildet es Tetranitro-β-Dinaphtyltrichloräthan. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es β-Dinaphtyldichloräthylen, Naphtalin, einen flüssigen und zwei bei gewöhnlicher Temperatur feste Kohlenwasserstoffe, d. h. das Dinaphtylacetylen und das Dinaphtylanthrylen. Blei- und Zinkoxyd liefern damit vorwiegend das Dinaphtylanthrylen, Natronkalk dagegen hauptsächlich das Dinaphtylacetylen.

α-Dinaphtyldichoräthylen.

Man erhält diese Verbindung nach dem Abdestilliren des Alkohols aus den von der Darstellung des Dinaphtyltrichloräthans zurückgebliebenen Laugen. Die rückständige harzige Masse wird mit 20 pCt. ihres Gewichtes Kalk versetzt und das Gemenge destillirt. Das erhaltene Destillat wird in möglichst wenig heissem Benzol gelöst, woraus sich nach zehn bis fünfzehn Stunden das β-Dinaphtyldichloräthylen fast vollständig abscheidet, während die davon abgegossene Lauge die α-Verbindung enthält. Die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückgebliebene Masse wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Das α-Dinaphtyldichloräthylen, bei 120° getrocknet, hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}Cl_2$.

	Gefunden.			Berechnet.
C	75.46	75.30	75.40	75.6
H	4.30	4.30	4.09	4.0
Cl	20.40	—	—	20.4.

Es schmilzt bei 149—150°, löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Im Allgemeinen scheint die α-Ver-

bindung gegen chemische Agentien viel weniger beständig zu sein als die entsprechende β-Verbindung.

β-Dinaphtyldichloräthylen.

Anfangs habe ich diese Verbindung durch Kochen des β-Dinaphtyltrichloräthans mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Viel bessere Ausbeute jedoch ergiebt das mit Alkohol ausgekochte rohe Dinaphtyltrichloräthan, der Destillation unterworfen. Man braucht dann das so erhaltene Produkt zur völligen Reinigung nur einige Male aus heissem Benzol umzukrystallisiren. Das reine β-Dinaphtyldichloräthylen ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Chloroform, sehr leicht dagegen in Benzol und heissem Naphtalin. Aus Benzol krystallisirt es in kurzen, prismatischen Säulen, die bei 219° schmelzen und über 360° sieden. Man kann aber die Substanz ohne Zersetzung überdestilliren. Sowohl das durch Destillation als wie auch das durch Kochen des β-Dinaphtyltrichloräthans mit alkoholischem Kali erhaltene Produkt hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}Cl_2$.

	Gefunden.			Berechnet.
C	75.37	75.50	75.44	75.6
H	4.29	4.26	4.11	4.0
Cl	20.00	—	—	20.4.

In Chloroform gelöst und mit Brom behandelt bildet es unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein gut krystallisirendes, gebromtes Derivat, das aber nicht weiter untersucht wurde. Mit rauchender Salpetersäure liefert es das Tetranitro-β-Dinaphtyldichloräthylen.

Tetranitro-β-Dinaphtyltrichloräthan.

Man erhält diese Verbindung durch Behandlung des gepulverten β-Dinaphtyltrichloräthans in der Kälte mit 10 Theilen rauchender Salpetersäure. Das anfangs auf der Flüssigkeit schwimmende Pulver löst sich allmählig darin auf und nach Verlauf von einigen Tagen setzt sich auf dem Boden des Gefässes ein krystallinisches Produkt ab, das von der Salpetersäure getrennt, mit Eisessig ausgewaschen, dann damit gekocht und schliesslich noch mit Benzol ausgewaschen, die Zusammensetzung $C_{22}H_{11}N_4O_8Cl_3$ besitzt.

	Gefunden.	Theorie.
C	46.81	46.68
H	2.13	1.95
Cl	18.86	18.83.

Das Tetranitro-β-Dinaphtyltrichloräthan ist ein schwach gelbes, krystallinisches Pulver, das, auf Platinblech erhitzt, schwach verpufft. Es schmilzt bei 258° C. und ist unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Die Nitroverbindungen des α- und β-Dinaphtyldichloräthylens.

Man erhält diese beiden Substanzen genau nach der obigen Vorschrift. Nur eine von ihnen und zwar das Tetranitro-β-Dinaphtyldichloräthylen wurde analysirt und ergab mit der Formel $C_{22}H_{10}N_4O_8Cl_2$ übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden.	$C_{22}H_{10}N_4O_8Cl_2$ verlangt:
C	50.01	49.90
H	2.09	1.90
N	10.70	10.59
Cl	13.63	13.42.

Man kann indessen kaum bezweifeln, dass auch die entsprechende α-Verbindung die gleiche Anzahl von Nitrogruppen enthält. Das Tetranitro-α-Dinaphtyldichloräthylen schmilzt bei 213—214° C., während die entsprechende Tetranitro-β-Verbindung erst bei 292—293° C. schmilzt. Die Differenz in dem Schmelzpunkte der nitrirten Produkte ist daher fast die gleiche, wie die ihrer Muttersubstanzen.

Dinaphtylacetylen.

Wie schon erwähnt, entsteht dieser Kohlenwasserstoff beim Erhitzen des Dinaphtyltrichloräthans mit Zinkstaub, Bleioxyd, Zinkoxyd oder Natronkalk. Man erhält die beste Ausbeute, wenn das Erhitzen in einem aus schwer schmelzbaren Glase bestehenden, an einem Ende rund zugeschmolzenen Rohre von 8 — 10 Mm. Durchmesser und 45 — 50 Ctm. Länge ausgeführt wird. Die Röhren werden am zweckmässigsten mit einem Gemisch von 1 Theil β-Dinaphtyldichloräthylen mit 10 Theilen feinkörnigen Natronkalkes beschickt und die Länge der Beschickung darf nicht 25 Ctm. übersteigen, hierauf kommt eine etwa 10 Ctm. lange Schicht von reinem Natronkalk und das freie Ende des Rohres muss mindestens ebenfalls 10 Ctm. lang sein. Ein solches Rohr wird nun auf einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, der nur leicht geneigt gegen das offene Ende des Rohres gestellt wird, bis zur schwachen Rothglühhitze erhitzt. Man beginnt das Erhitzen zunächst beim reinen Natronkalk und schreitet langsam gegen das geschlossene Ende des Rohres zu. Man erhält so ein schwarzes, harziges Destillat, das nach mehrfachem Rectificiren mit Aether ausgezogen wird. Die filtrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten kleine, nadelförmige Krystalle des Dinaphtylacetylens zurück, die aus Aether und nachher aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, mit der Formel $C_{22}H_{14}$ übereinstimmende Zahlen ergaben.

	Gefunden.				Berechnet für $C_{22}H_{14}$.
C	94.15	94.17	94.55	94.46	94.96
H	5.26	5.11	5.15	5.11	5.04.

Die Entstehung des Dinaphtylacetylens geschieht nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{14}Cl_2 - Cl_2 = C_{22}H_{14}.$$

Durch die Arbeiten von G. Goldschmidt und E. Hepp wissen wir, dass das Diphenyltrichloräthan und andere ihm verwandte Substanzen mit Zinkstaub erhitzt, Stilben und dessen Homologe liefern. Es ist darnach sehr wahrscheinlich, dass das Dinaphtylacetylen folgende molekulare Struktur besitzt:

$$C_{10}H_7 \cdots C \equiv C \cdots C_{10}H_7$$

und also das Tolan der Naphtalinreihe ist:

$$C_6H_5 \cdots C \equiv C \cdots C_6H_5 \text{ (Tolan).}$$

Das Dinaphtylacetylen schmilzt bei 225°, und destillirt oberhalb 360°. Es scheint sich jedoch dabei zu zersetzen und in das Dinaphtylanthrylen überzugehen. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in langen, seidenglänzenden Nadeln. Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, liefert es eine, noch bei 360° C. nicht schmelzende Nitroverbindung.

Dinaphtylanthrylen [1]).

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht anscheinend unter den gleichen Bedingungen wie das Dinaphtylacetylen und fast stets als dessen Begleiter. Am leichtesten wird das Dinaphtylanthrylen jedoch erhalten durch Erhitzen des β-Dinaphtyltrichloräthans mit 15 Theilen Zinkoxyd bis zur dunkeln Rothglühhitze. Die Operation wird genau wie bei der Darstellung des Dinaphtylacetylens ausgeführt, nur muss das Rohr etwas enger sein. Das erhaltene, dunkel gefärbte Destillat wird mit Aether ausgekocht und filtrirt. Das auf dem Filter zurückgebliebene Dinaphtylanthrylen wird durch Umkrystallisiren aus Benzol und Sublimation zwischen 280—300° gereinigt. So gewonnen, bildet es grosse, violett gefärbte Krystallblätter, die aber noch immer etwas Chlor enthielten. Auf diesem Wege lässt sich die Substanz nicht weiter reinigen und für die Reindarstellung mittelst der Pikrinsäureverbindung sind grössere Mengen des Dinaphtylanthrylens erforderlich. Die bei 120° getrocknete Substanz enthielt 94.2 pCt. C und 4.1 pCt. H, wonach das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 22 : 11.5, während nach der Formel $C_{22}H_{12}$ das Verhältniss von C zu H wie 22 : 12 ist. Dinaphtylanthrylen, in Chloroform gelöst, giebt mit Pikrinsäure eine krystallisirende Verbindung, die bei der Analyse 67.0 pCt. Kohlenstoff und 3.5 pCt. Wasserstoff ergab. Die Formel

$$C_{22}H_{12} + C_6H_3(NO_2)_3OH$$

verlangt C — 66.5 pCt. und H — 3.0 pCt. Unter der Annahme, dass

[1]) Ich habe früher den Kohlenwasserstoff vorläufig Acetylen des Dinaphtyls genannt. Meine Inaugural-Dissertation. Strassburg 1874.

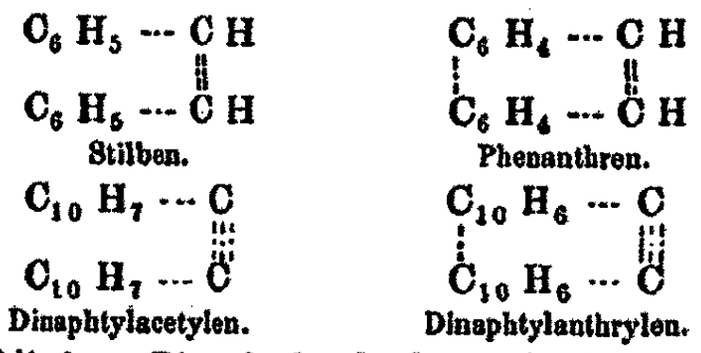
das Dinaphtylanthrylen die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}$ hat, unterscheidet es sich von dem Dinaphtylacetylen nur durch ein Minus von H_2

$$C_{22}H_{14} - H_2 = C_{22}H_{12}.$$

Wie bekannt, geht das Naphtalin unter dem Einflusse der Hitze oder oxydirender Agentien unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in das Dinaphtyl über

$$2C_{10}H_8 - H_2 = C_{10}H_7 \cdots C_{10}H_7.$$

Andererseits wissen wir, dass solche Verkettung aromatischer Gruppen nicht allein zwischen zwei verschiedenen Molekülen, sondern auch innerhalb desselben Moleküls erfolgen kann wie z. B. bei der Entstehung des Phenanthrens aus dem Stilben. Da nun die Bildung des Dinaphtylanthrylens unter der gleichzeitigen Einwirkung hoher Temperatur und oxydirender Agentien, wie dies die genannten Metalloxyde sind, stattfindet [1]), so lässt sich die Beziehung des Dinaphtylanthrylens zu Dinaphtylacetylen durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das sublimirte Dinaphtylanthrylen schmilzt bei 270°. Mit rauchender Salpetersäure liefert es eine Nitroverbindung, die bei 360° noch nicht schmilzt und bei höheren Temperaturen sich unter schwacher Verpuffung zersetzt. Aus der Pikrinsäureverbindung abgeschieden, scheint es vollkommen weiss zu sein. Ich erhielt jedoch diesen Körper in so geringen Quantitäten, dass seine weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.

Prof. A. Baeyer's Laboratorium.

---

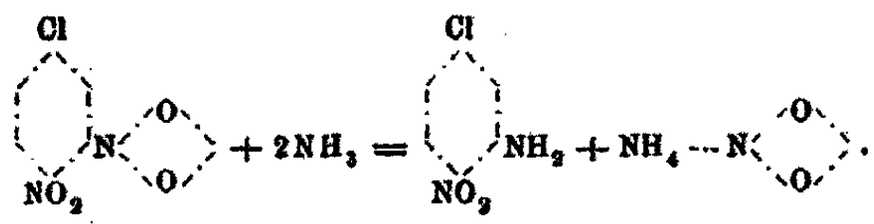
69. Aug. Laubenheimer: Zur Geschichte der Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Wie ich früher gezeigt habe [2]), reagiren Orthodinitroderivate mit Ammoniak und mit Natronlauge in der Weise, dass eine der Nitrogruppen durch NH_2, resp. OH ersetzt wird. Kommt nun der Nitrogruppe die Formel $-N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$ zu, so sollte man erwarten, dass z. B.

[1]) C. Gräbe. Diese Berichte VI, 125.
[2]) Diese Berichte IX, 1826.

bei Einwirkung von Ammoniak auf das Dinitrochlorbenzol von den Schmelzpunkten 36.3°, 37.1° und 38.8° neben Nitrochloranilin das Ammoniumsalz der Säure[1]) $H\cdots N\langle^{O}_{O}\rangle$ entstehe:



Es erschien mir von Interesse, diese mit der salpetrigen Säure $H\cdots O\cdots N{=}{=}O$ isomere Säure $H\cdots N\langle^{O}_{O}\rangle$, als deren Aether die Nitroverbindungen aufzufassen sind, kennen zu lernen, und habe ich daher in nachbeschriebener Weise versucht, zunächst Salze dieser Säure zu erhalten.

Die alkoholische Lösung des erwähnten Dinitrochlorbenzols wurde unter guter Abkühlung mit Ammoniak gesättigt, darauf nach achttägigem Stehen die Flüssigkeit zur Abdunstung des überschüssigen Ammoniaks der Luft ausgesetzt und dann das gebildete Nitrochloranilin mit Wasser gefällt. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der vom Nitrochloranilin abfiltrirten Flüssigkeit fiel in reichlicher Menge ein Silbersalz aus, das nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser lange, dünne, etwas gelblich gefärbte Nadeln bildete und die Zusammensetzung $AgNO_2$ besass. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.		
Silber	70.13	69.98	69.83	69.84.

Wurde die wässrige Lösung dieses Silbersalzes mit der zur Ausfällung des Silbers gerade nöthigen Menge von Chlorkalium versetzt, so resultirte eine Flüssigkeit, welche sich gegen angesäuerte Jodkalium-Stärkelösung, Uebermangansäure, Goldchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul und Eisenvitriol genau wie eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium verhielt. Dass die bei Einwirkung von Anilin auf das Dinitrochlorbenzol auftretende Atomgruppe HNO_2 derart mit dem Anilin reagirt, da s Diazoamidobenzol, resp. Amidoazobenzol entsteht, habe ich schon früher erwähnt[2]). Wenn nun auch alle diese Reactionen vollkommen mit denen der salpetrigen Säure übereinstimmen,

[1]) Nach Analogie mit der untersalpetrigen Säure $H\cdots N{=}{=}O$ (vgl. diese Berichte X, 1806) müsste die Verbindung $H\cdots N\langle^{O}_{O}\rangle$ eine Säure sein.

[2]) Diese Berichte IX, 771.

so spricht doch andererseits Nichts dagegen, dass die Verbindung $H{-}N\langle^{O}_{O}\rangle$ diese nicht in gleicher Weise zeigen könne. Zur Entscheidung der Frage, ob bei den Reactionen zwischen Dinitroverbindungen und Ammoniak, resp. Natronlauge salpetrigsaure Salze oder Salze der Säure $H{-}N\langle^{O}_{O}\rangle$ entstehen, erschien es mir am geeignetsten, aus dem oben erwähnten Silbersalz $AgNO_2$ ein anderes gut krystallisirendes Salz darzustellen und dessen Krystallform mit der des entsprechenden Nitrites zu vergleichen. Nun hat Topsöe [1]) mehrere salpetrigsaure Salze krystallographisch untersucht und giebt derselbe namentlich an, dass das Cadmium-Kaliumnitrit $Cd(NO_2)_2$, $2KNO_2$ gut krystallisire. Da nun drei Cadmium-Kaliumnitrite existiren:

Würfel . . . . $Cd(NO_2)_2$, KNO_2 [2])
Prismen . . . $Cd(NO_2)_2$, $2KNO_2$ [3])
Tafeln . . . . $Cd(NO_2)_2$, $4KNO_2$ [3])

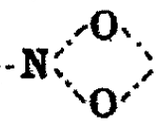
wurde eine gewogene Menge des (nicht umkrystallisirten) über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes mit Wasser und der für Bildung von $Cd(NO_2)_2, 2KNO_2$ berechneten Menge von Cadmiumchlorid und Chlorkalium versetzt. Die nach mehreren Tagen vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure zuerst einige würfelförmige Krystalle ab, dann grosse Prismen, die in ihrer Form den von Topsöe untersuchten Krystallen ähnelten. Beide Arten von Kryrtallen konnten leicht durch Auslesen von einander getrennt werden, aber als die Prismen wieder in kaltem Wasser gelöst wurden und diese Lösung wieder verdunstete, schieden sich zunächst würfelförmige Krystalle aus, und erst aus der Mutterlauge krystallisirten wieder die prismatischen. Die Analyse des in Prismen krystallisirenden Salzes ergab Zahlen, welche mit den für die Formel $Cd(NO_2)_2, 2KNO_2$ berechneten übereinstimmen:

	Berechnet.	Gefunden.
Cadmium	29.93	30.31
Kalium	20.90	21.03

Hr. Dr. C. Bodewig hatte die Güte, die Krystallform dieser Prismen zu bestimmen. Es ergaben seine Messungen, dass diese Krystalle mit den von Topsöe untersuchten in krystallographischer Beziehung vollkommen identisch sind.

Bei der Darstellung dieses Cadmium-Kaliumdoppelsalzes wurde keine der betreffenden Verbindungen über die gewöhnliche Temperatur

[1]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 118.
[2]) Hampe, Ann. Chem. 125, 343.
[3]) Lang, Pogg. Ann. 118, 297.

erwärmt, um dem Einwande zu begegnen, dass etwa Erhitzung die „Umlagerung" eines Salzes der Säure H···N  zu salpetrigs. Salze verursacht habe.

Ich glaube, dass die Bildung des salpetrigs. Salzes bei diesen Reactionen der Orthodinitroverbindungen in der Weise vor sich geht, dass bei dem Austritt der Nitrogruppe eine theilweise Aenderung in der Bindung der Atome eintritt:

dass aber dabei nicht eine eigentliche Atomwanderung innerhalb des Moleküles stattfindet.

Giessen, Univ.-Laborat., im Februar 1878.

---

70. O. Lietzenmayer: Ueber die Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu absorbiren.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das metallische Kupfer, wie noch andere Metalle, die Fähigkeit besitzt, unter gewissen Verhältnissen Wasserstoffgas zu verdichten, insbesondere dann, wenn es in vertheiltem Zustande stark erhitzt, damit in Berührung tritt. Aus diesem Grunde findet man auch in der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius ausdrücklich bemerkt, zur Elementaranalyse stickhoffhaltiger Körper kein aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoff reducirtes Kupferpulver zu verwenden, da dieses den Wasserstoff hartnäckig zurückhalte und so das Resultat der Analyse sehr beeinträchtigen könne, wie Schröter und Lautemann (Journal f. pract. Chemie 77, 316) auch deutlich nachgewiesen haben. Dass aber auch den an der Stelle des Kupferpulvers wohl überall nur gebräuchlichen Drehspänen, Draht- und Drahtnetzspiralen von Kupfer, auch Rollen von Kupferblech die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbiren, nicht ganz abgeht, darauf weist eine Notiz an derselben Stelle hin, wornach das frisch reducirte Kupfer, in welcher Form es auch in Anwendung komme, vor dem Einfüllen in die Verbrennungsröhre erst einige Zeit bei 100° erhitzt werden muss, um etwa verdichtetes Wasserstoffgas oder Wasserdampf daraus zu entfernen, da diese Temperatur ausreichen würde, wenn sich wirklich Kupferwasserstoff bei der Reduction auf der Spirale gebildet hat, diese Verbindung zu zerlegen, welche schon bei + 60° C. zerfällt. Gegenwärtig dürften wohl in vielen Laboratorien als bequem zu handhaben und möglichst zweck-

entsprechend zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper Kupferdrahtnetzspiralen zur Verwendung kommen, wie sie ja ganz allgemein zur Elementaranalyse überhaupt da im Gebrauche sein werden, wo das sehr zweckmässige Glaser'sche Verfahren (Zeitschrift f. analyt. Chem. 9, 392) zur Verbrennung eingeführt ist.

Auch ich bediente mich zur Verbrennung eines stickstoffhaltigen Körpers dieser Kupferdrahtnetzspiralen, reducirte sie vorschriftsmässig im reinen, trockenen Wasserstoffgasstrom, liess darin erkalten und füllte sie nach vorherigem Erhitzen auf 100—120° im Trockenschranke direct noch warm in die Verbrennungsröhre ein. Wiewohl auch das übrige Einfüllen mit der grössten Sorgfalt geschah, bemerkte ich doch alsbald beim Beginne der Verbrennung, als nur die Kupferspirale allein erst erhitzt war, dass bei beginnendem Glühen derselben vorne am kälteren Theil der Röhre ein beträchtlicher Wasseranflug auftrat. Diese Beobachtung machte ich zu wiederholten Malen, auch dann, wenn die Spirale auf höhere Temperatur 150—160° und längere Zeit erhitzt worden war. Auch das Resultat der verschiedenen Analysen war gar nicht befriedigend, indem zwar für den Wasserstoff unter sich ziemlich übereinstimmende, aber zu hohe Zahlen gefunden wurden, während die für den Kohlenstoff erhaltenen Resultate mit einem und demselben Körper immer erhebliche Differenzen zeigten.

Dieses Auftreten von Wasser beim Erhitzen der Spirale allein konnte nur darin seinen Grund haben, dass diese Wasserstoff verdichtet enthielt, der erst beim Erhitzen derselben zum Glühen wegging und dann mit dem in der Röhre vorhandenen Sauerstoff die Wasserbildung veranlasste. Dass dieses bereits fertig darin vorhanden war, konnte nach der für die Spirale getroffenen Vorbereitung nicht angenommen werden. Wenn schon noch ein Zweifel darüber bei mir insofern bestand, als diese Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale doch bereits von anderer Seite her hätte berührt werden müssen, so bestärkten mich doch in meiner Vermuthung die bereits bekannten Thatsachen und der Umstand, dass die Drahtnetzspirale durch die grosse Fläche, welche sie bietet und den in Folge der oftmaligen Reduction und Oxydation allmählig sehr porösen und oberflächlich pulverigen Zustand schliesslich auch als grobes Kupferpulver erscheinen kann, ausgestattet mit den nämlichen Eigenschaften, wie sie diesem zukommen.

Vollständige Bestätigung aber erfuhr meine Voraussetzung durch die in dieser Richtung angestellten Versuche. Selbst anderweitig beschäftigt übernahm es Hr. Staub in unserem Laboratorium, die Fähigkeit der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu verdichten, näher zu prüfen.

Zu diesem Zwecke suchte er zunächst die Menge des auftretenden Wassers zu ermitteln, indem er die frisch reducirte, vorher im

Luftbad erhitzte Spirale in einer kurzen Verbrennungsröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohre zum Glühen brachte, dann noch wie bei der Analyse trockene Luft darüber leitete.

Bemerkt sei, dass zur Reduction der Spirale ein Wasserstoffgas verwendet wurde, welches durch Chamaeleonlösung gewaschen, durch conc. Schwefelsäure getrocknet war und aus ganz reinen Materialien entwickelt wurde, sowie, dass zur Abhaltung etwaiger Feuchtigkeit von aussen her dem zum Auffangen des Wassers bestimmten Chlorcalciumrohr noch ein weiteres angefügt wurde.

Beim Erhitzen konnte man immer deutlich wahrnehmen, dass die Spirale noch vor beginnendem Glühen etwas anlief, sich dunkelbraun bis schwärzlich färbte, welche Färbung beim eintretenden Glühen wieder verschwand und brachte man die Spirale nun nach dem Erkalten heraus, so besass sie wieder eine rein metallische Oberfläche, diese Erscheinung ist leicht damit zu erklären, dass bei einigem Erhitzen die Spirale durch den in der Röhre enthaltenen Sauerstoff der Luft eine oberflächliche, gelinde Oxydation erfährt, wie man dies beim Erhitzen derselben an der Luft auf 200—250° auch beobachten kann, dass aber der beim Glühen austretende Wasserstoff wieder vollständig reducirend darauf einwirkt unter gleichzeitiger Bildung von Wasser.

In dem Augenblick aber, wo diese Reduction sich vollzog, trat auch vorne in der Röhre jedesmal Wasser auf, dessen Menge beim nachherigen Ueberleiten von Luft noch vermehrt wurde. Die für ein Gramm des Gewichtes der Kupferspirale gefundene Wasserabgabe betrug im Durchschnitt 0.52 Mgr. und da das Gewicht derselben wohl selten unter 20 Gr. betragen dürfte, so entsteht dadurch immerhin eine Wassermehrung, die ausreichend sein dürfte, wohl in vielen Fällen für die Wasserstoffbestimmung eine beträchtliche Fehlerquelle abzugeben.

Ausserdem war noch die Möglichkeit vorhanden, dass mehr Wasserstoff in der Spirale verdichtet war, als sich mit dem in der kurzen Röhre vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbinden konnte, was durch die Zunahme der Wassermenge beim Ueberleiten von Luft bereits einigermassen wahrscheinlich schien.

Ein weiterer Versuch konnte auch dies bestätigen. Erhitzte man die reducirte Spirale für sich allein in einer an einem Ende offenen, aber etwas verengerten Röhre, so trat auch wieder erst leichte Oxydation, dann Reduction ein und die Spirale war nach dem Erkalten ganz blank. Im Luftbade erhitzt und nun auf Wasserabgabe in der vorigen Weise geprüft, erschien zwar noch solches, doch in geringerer Menge, auf 1 Gr. Kupfer im Durchschnitte 0.32 Mgr. Die Spirale in einer an beiden Enden offenen Röhre zu erhitzen, um so der Luft mehr Zutritt zu verschaffen und allen Wasserstoff zu oxydiren, be-

währte sich nicht, da sie dabei von beiden Seiten anläuft. Dagegen fand Hr. Staub, dass die Spirale wasserstofffrei und tauglich zur Verbrennung wird, wenn man mit ihr etwas Sauerstoff in die Röhre hineinbringt, was durch ½- bis 1stündiges Erhitzen im Luftbade auf 200 bis 250° C. erreicht wird, wobei sie sich schwach oberflächlich oxydirt. Erhitzt man sie dann in einer an einem Ende wenig offenen Röhre zum Glühen, so ist sie nach dem Erkalten wieder metallisch glänzend und besitzt in diesem Zustande keine Spur von Wasserstoff mehr, wie Versuche mit der noch warm darnach herausgenommenen Spirale zeigten. Alle diese Versuche wurden hernach von mir wiederholt ausgeführt und um dem Einwurf zu begegnen es möchte vielleicht an der Substanz des Kupfers liegen, verwandte ich zu meinen Versuchen eine dem hiesigen pharmaceutischen Institute entlehnte Spirale. Immer aber gelangte ich auch damit zu denselben Resultaten, wie sie Hr. Staub gefunden und belief sich meine Durchschnittszahl für die gelieferte Wassermenge eher noch etwas höher, nämlich 0.62 Mgr. pro Gramm Kupfer. Wendete ich Sauerstoff statt Luft zum nachherigen Durchleiten an, so betrug die abgegebene Wassermenge constant ein wenig mehr.

Insbesondere fand ich auch bestätigt, dass nach vorherigem Erhitzen der frisch reducirten Spirale im Luftbade auf 200—250° C. und nachherigen Ausglühen in einer nur an einem Ende wenig offenen Röhre die Spirale nun noch warm eingefüllt absolut keine Wasserbildung mehr im Gefolge hat, ohne ihre reine metallische Oberfläche eingebüsst zu haben.

Eine derartig vorbereitete Spirale zeigt dann auch beim abermaligen Glühen die Erscheinung der Oxydation und Reduction nicht mehr, sondern läuft beim Erhitzen etwas an und bleibt so auch bei weiterem Glühen.

Mögen diese Thatsachen mit den sonstigen über diese Verhältnisse vorliegenden Angaben auch nicht im Einklange stehen, dennoch glaubte ich, sie der Veröffentlichung nicht vorenthalten zu dürfen, einestheils, um beim Gebrauch dieser Spiralen zur Vorsicht zu mahnen, anderntheils, um vielleicht eine andere Erklärung für dieses Verhalten unserer Spiralen von einer Seite her zu bekommen, wo man reichlicher Gelegenheit hatte, deren Brauchbarkeit ohne weitere Vorsichtsmaassregel zu erproben.

Erlangen, Universitäts-Laboratorium.

71. F. Giesel: Plastilina.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Seit Kurzem ist das Interesse der bildenden Künstler einer unter dem Namen Plastilina als Ersatz des Modellirthones in Verkehr kommenden Substanz zugewandt, welche ihre dem Thon völlig gleiche Plasticität dauernd bewahrt und daher des bei diesem so störenden Anfeuchtens nicht bedarf.

Bei einer Untersuchung dieser Masse stellte sich heraus, dass sie aus Schwefel, fettsaurem (ölsaurem) Zink, unverseiftem Oel, etwas Wachs und aus Thon in folgendem Verhältniss besteht:

Fettsäure und Fette	51.2 pCt.
Zinkoxyd	5.2 -
Schwefel	30.0 -
Thon	13.4 -

Zur Nachbildung der Plastilina wurde Oelsäure (aus Olivenöl) durch Erhitzen mit der nöthigen Menge Zinkoxyd in das Zinksalz verwandelt, welches eine dem Stearin nicht unähnliche geschmeidige feste Masse darstellt. Dieses wurde mit dem Oel und Wachs zusammengeschmolzen, der äusserst fein gepulverte Schwefel und Thon unter stetem Umrühren in die warme Masse eingetragen und schliesslich das Ganze möglichst vollkommen durchgeknetet.

Als zweckentsprechend erwiesen sich dabei folgende der obigen Analyse sehr nahe entsprechende Verhältnisse:

$$\left.\begin{array}{l}300 \text{ Gr. Oelsäure}\\ 43 \text{ - Zinkoxyd}\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}130 \text{ Gr. Olivenöl}\\ 60 \text{ - Wachs}\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}250 \text{ Gr. Schwefel}\\ 118 \text{ - Thon.}\end{array}\right\}$$

Die erhaltene Masse stimmte in ihren Eigenschaften ganz mit der Plastilina überein.

Nach Aussage von Bildhauern hat die Masse grosse Aussicht, sich in den Modellirwerkstätten einzubürgern. Ihr Preis würde im Grossen bei Anwendung käuflicher Oelsäure 1 M. p. Kilo wohl kaum erreichen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Masse gesundheitsschädliche Substanzen nicht enthält und als eigentlich feuergefährlich nicht bezeichnet werden kann. Dagegen mahnen die immerhin nicht unbeträchtlichen Mengen brennbarer Stoffe, welche sie enthält, namentlich bei Verwendung in grösserem Maassstabe zur Vorsicht.

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

72. Zd. H. Skraup: Ueber Hydroderivate des Cinchonins.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte theilte Hr. O. Hesse[1]) am Schlusse einer Abhandlung über Chinalkaloïde mit, dass er eine Untersuchung über die Hydrocinchonine begonnen habe. Nachdem ich nun seit einiger Zeit dasselbe Thema bearbeitete, glaube ich mit den bisher erhaltenen Resultaten nicht länger zurückhalten zu sollen, um mir die ungestörte Vollendung meiner Arbeit zu sichern.

Hydrocinchonine kennt man drei. Das eine zuerst von Caventou und Willm[2]) erhalten, wird bei der Oxydation des Cinchonins mit Kaliumpermanganat als Nebenprodukt gewonnen, ist nach jenen im käuflichen Cinchonin fertig gebildet, soll hingegen nach Hesse[3]) erst bei der Oxydation nach der nicht sehr wahrscheinlichen Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O + 2MnO_4H = C_{20}H_{26}N_2O + 2MnO_2 + 4O$$

entstehen.

Zwei andere Hydrocinchonine wurden von Zorn[4]) durch Reduction des Cinchonins vermittelst Natriumamalgam dargestellt, dem einen, in Aether unlöslichen und aus Alkohol in Schuppen krystallisirenden die Formel $C_{20}H_{26}N_2O$, dem amorphen, in Aether und Alkohol leicht löslichen die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}N_2O$ zugeschrieben. Schon früher hatte übrigens Schützenberger[5]) die Existenz eines amorphen Hydrocinchonins mitgetheilt und auch Rochleder und Ginse[6]) haben die Entstehung der zwei angeführten Hydroprodukte beobachtet, und dem amorphen die Formel $C_{20}H_{26}N_2O$ beigelegt.

Es sei schon hier angeführt, dass die drei Hydrocinchonine sich sämmtlich in ihren Eigenschaften sowie ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander unterscheiden.

Das Hydrocinchonin von Caventou und Willm habe ich nach dem von ihnen beschriebenen Verfahren dargestellt und kann ich die von ihnen gemachten Angaben vollkommen bestätigen. Die von Hesse geleugnete Gasentwickelung bei der Oxydation mit $KMnO_4$ habe ich stets beobachtet und wie ich schon früher[7]) mittheilte, ausser den von Caventou und Willm isolirten Reactionsprodukten Ameisensäure u. a. in beträchtlichen Quantitäten nachgewiesen. Dieser Umstand, in Verbindung mit dem Ergebniss zahlreicher Analysen des Cinchonins und seiner Salze, die dessen Zusammensetzung als der

[1]) Diese Berichte X, 2162.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 378.
[3]) Ibid. 166, 217.
[4]) Journ. pract. Chem. (2) 8, 279.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 108, 348.
[6]) Wien. Akad. Anz. 1874, 14 sowie persönliche Mittheilung.
[7]) Wien. Akad. Anz. 1877, 175.

Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ entsprechend ergaben, hat mich auch veranlasst, die Spaltung durch die Gleichung

$$\underset{\text{Cinchonin.}}{C_{19}H_{22}N_2O} + O_4 = \underset{\text{Cinchotenin.}}{C_{18}H_{20}N_2O_3} + CH_2O_2$$

auszudrücken, die dadurch noch eine Stütze erhält, dass, wie auch von Caventou und Willm gefunden wurde, das Cinchotenin wirklich das Hauptprodukt der Reaction ist.

Das gleichzeitig entstehende Hydrocinchonin, dessen Schmelzpunkt ich übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen bei 267 bis 268° fand, ist nicht nach $C_{20}H_{26}N_2O$ sondern nach $C_{19}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt, wie Analysen der Base sowie deren Platinverbindung zeigten, und unterscheidet sich vom Cinchonin nur durch einen Mehrgehalt von 2H, kann aber zu demselben nicht in der Beziehung eines Hydroderivates stehen, da es von den durch Hydrürung entstehenden Produkten ganz verschieden ist.

Höchst wahrscheinlich ist es identisch mit einer Base die ich in den leichter löslichen Fractionen des Cinchonintartrates nachwies, deren Zusammmensetzung, Löslichkeit, Form und soweit bisher nachgewiesen Zusammensetzung der Salze dieselbe ist, die aber bisher mit immer etwas niedrigerem Schmelzpunkt, (je nach den verschiedenen Fractionen 262—264° uncorr.) erhalten wurde.

Was die zwei von Zorn beschriebenen Hydrocinchonine betrifft, habe ich einige von seinen Angaben abweichende Beobachtungen gemacht. 50 Gr. Cinchonin in überschüssiger Essigsäure und so viel Wasser gelöst, dass beim Erkalten eben keine Krystallbildung eintrat und nach und nach mit der 4 H entsprechenden Menge 3 pCt. Natriumamalgam versetzt, lieferte auch nach dem Erkalten nur sehr wenig der öligen Abscheidung wie sie Zorn angibt. Doch wurde dieselbe durch Eintragen von krystallisirtem Natriumacetat reichlich vermehrt. Das abgeschiedene Oel, mit NH_3 versetzt, lieferte 19 Gr. an rohem amorphen und etwa 3 Gr. krystallisirtem Hydrocinchonin. Die wässerige Flüssigkeit, in gleicher Weise behandelt, ergab 7 Gr. eines gleich zusammengesetzten Gemisches. Nahezu die Hälfte des angewandten Cinchonin's blieb also in Lösung und konnte aus derselben auch durch Fällung mit ClH und $HgCl_2$ nur zum geringsten Theile (2 Gr. etwa) gewonnen werden. Es wurden desshalb die folgenden Versuche in schwach schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Als Cinchonin und Natriumamalgam im Verhältniss von 1 Mol. Cinch. : 4H auf einander einwirkten, war die Ausbeute nicht viel besser, es resultirten aus 50 Gr. Cinchonin 25 Gr. amorphes und 3 Gr. krystallisirtes Hydrocinchonin. Hier sowie bei mit relativ vermehrten Mengen von Natriumamalgam angestellten Versuchen war es auffallend, dass die Menge des krystallisirten Hydroproduktes trotz der grösseren Menge von nascirendem Wasserstoff immerhin beträcht-

lich blieb, da doch Zorn angibt, in einem Falle (bei Einwirkung von Natriumamalgam auf alkoholische Cinchoninlösung) nahezu nichts von dem krystallisirenden Produkte erhalten zu haben.

Ich habe nun einerseits constatirt, dass das krystallisirende und wasserstoffärmere Hydrocinchonin weder durch äquivalenten noch stark überschüssigen nascirenden Wasserstoff in das amorphe wasserstoffreichere Derivat übergeführt wird, also auch nicht als ein intermediäres Hydroprodukt aufgefasst werden kann. Andererseits wurde gefunden, dass die von Zorn aufgestellten Formeln seiner Hydrocinchonine mit den Bedingungen ihrer Entstehung nicht in Einklang zu bringen sind.

In zwei Versuchen wurde die in Reaction tretende Menge Natriumamalgam derart gewählt, dass einmal der gelieferte Wasserstoff innerhalb der Verhältnisse 1 Mol. Cinch. : 3, resp. 4H, das andere mal zwischen jenen 1 Mol. : 1 resp. 2H geliefert werden musste.

Im ersten wurde nahezu nur amorphes und nur sehr wenig krystallisirtes Hydrocinchonin, im zweiten nahezu gleiche Mengen beider (aus 30 Gr. Cinchonin 15, resp. 11 Gr.) erhalten.

Diese Thatsachen lassen keine andere Deutung zu, als dass das wasserstoffreichere Hydroprodukt nicht durch Aufnahme von 4H sondern von 2H entstanden ist; die Schwierigkeit diesen Körper vollkommen rein darzustellen, setzen mich bis jetzt ausser Stande diesen Schluss durch scharf stimmende Analysen zu begründen, es steht aber jetzt schon fest, dass auch ihm 19 C. zukommen, womit die von mir neuerdings aufgestellte Cinchoninformel eine weitere Bestätigung erfährt.

Das krystallisirende wasserstoffärmere Hydrocinchonin ist, wie die obigen Versuche nahe legen und durch Analyse der freien Base, sowie des Platindoppelsalzes bewiesen wurde nach $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt und ist als Dihydrodicinchonin $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2$ aufzufassen, entstanden durch Vereinigung zweier Cinchoninmoleküle unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen. Hierfür spricht der Umstand, dass wie schon erwähnt eine Ueberführung in das amorphe Produkt nicht gelang.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Reduction durch Zn und H_2SO_4 erzielt, doch ist die Umwandlung des Cinchonins bei äquivalenten Mengen immer unvollständiger als bei jener mit Natriumamalgam, dafür die Ausbeute an krystallisirtem Hydrocinchonin etwas grösser; auch hier konnte trotz eines grossen Ueberschusses von Zn das Verschwinden des Dihydrodicinchonins nicht bewirkt werden.

Die Bildung beider Hydroderivate geht unter allen Umständen gleichzeitig vor sich, wie leicht daran erkannt wird, dass schon das erste Stück Natriumamalgam oder Zink eine intensiv gelbe Färbung der Flüssigkeit hervorruft, die wohl den Salzen der amorphen Base nicht aber jenen der krystallisirenden eigenthümlich ist.

Die von Zorn beschriebenen Eigenschaften dieser zwei Körper habe ich im Ganzen übereinstimmend mit ihm gefunden, es sei nur erwähnt, dass ich die blaue Fluorescenz der ätherischen Lösung des amorphen nie beobachten konnte, die krystallisirenden dafür bei langsamer Bildung in wohl ausgebildeten, zarten, zugespitzten Blättchen erhielt, deren Schmelzpunkt bei 257—258° liegt.

Das amorphe Hydrocinchonin habe ich krystallisirt erhalten, indem die verdünnte salzsaure Lösung desselben mit KOH gefällt wurde; nach einiger Zeit war die Wand des Gefässes mit gelblichen, dicken, zugespitzten Tafeln bedeckt, die alle Eigenschaften des amorphen Körpers besassen; diese Erscheinung trat nicht immer und insbesondere dann nicht ein, falls die Lösung geringe Mengen Alkohol enthielt, der die Krystallisationsfähigkeit zu hindern scheint, und auch sowie Aether, aus den durch Verdunsten seiner Lösungen erhaltenen Rückständen überaus schwer zu entfernen ist.

Bei allen Reductionsversuchen war der Verlust an Alkaloïden weit grösser als sich durch blosse Versuchsfehler sowie durch die Löslichkeit jener in schwach ammoniakalischem oder salzhaltigem Wasser erklären lässt, und nahm mit vergrösserter Menge des Reductionsmittels auch zu. Es liegt nahe dies auf die Bildung löslicher Umwandlungsprodukte zurückzuführen. Versuche dieselben zu fassen, sowie die directe Ueberführung eines der Hydrocinchonine in wasserlösliche Produkte herbeizuführen, haben bisher kein greifbares Resultat geliefert, werden jedoch fortgesetzt.

Zum Schlusse glaube ich eine Bemerkung des Hrn. O. Hesse erwähnen zu müssen, der das von mir untersuchte Cinchonin als Homocinchonin ansieht, eine Base, die er in den Rinden der *C. rosulenta* vermuthet, wie es scheint aber bisher nicht rein dargestellt hat.

Ich möchte dem gegenüber nur betonen, dass ich nun drei verschiedene Cinchoninsorten des Handels untersucht, und stets die von mir verfochtene Formel sowie die Anwesenheit der wahrscheinlich mit dem Hydrocinchonin von Caventou und Willm identischen Base [1]) bestätigt gefunden habe.

Andererseits möchte ich darauf aufmerksam machen, dass, wenn das Cinchonin die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$ besitzt, dieselbe auch dem Cinchonicin und darum auch dem Cinchonidin zukommen dürfte, und es drängt sich die Frage auf, ob das von O. Hesse kürzlich beschriebene Homocinchonidin [2]), dessen Zusammensetzung

[1]) Für letztere erscheint mir der gewählte Name aus oben dargelegten Gründen nicht ganz passend, und die Bezeichnung Cinchotin (die von Hlasiwetz seiner Zeit für das Conchinin gewählt, nie aber weiter gebraucht wurde) entsprechend. Ich behalte mir diesen Vorschlag vor, bis mir der vollständige Beweis der Identität der zwei in Rede stehenden Alkaloide gelungen ist.

[2]) Diese Berichte X, 2156.

er mit $C_{19}H_{22}N_2O$ angiebt, nicht am Ende nur Cinchonidin sei, von dem es sich, soweit die bisherigen Angaben einen Schluss zulassen, nur in wenig Punkten zu unterscheiden scheint.

Mit Hinblick auf den Umstand, dass Weidel[1]) aus dem Cinchonidin ganz dieselben Oxydationsprodukte erhielt, wie aus dem Cinchonin, erscheint es mir wahrscheinlich, dass jenes bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auch in Ameisensäure und einen dem Cinchotenin isomeren vielleicht linksdrehenden Körper zerfällt, eine Frage, deren Lösung ich mir gern vorbehalten möchte.

---

73. E. Demole: Umwandlung der bromirten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in Säurebromide der Fettreihe durch einfache Sauerstoffaddition.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Vor mehr als zwei Jahren veröffentlichte ich (diese Berichte IX 45) eine erste Mittheilung über die Substitutionsderivate des Aethylenoxyds. Das befolgte Verfahren, um zu diesen interessanten Verbindungen zu gelangen, besteht darin, dass man mittelst alkoholischer Kalilösung bromirtes Aethylenglycolbrombydrin, erhalten durch Addition des Monobromäthylens mit unterbromiger Säure, zersetzt. Durch diese Reaction erhält man Monobromäthylenoxyd oder eine polymere Verbindung dieser Körper, der mir als Ausgangspunkt dient um zu anderen Derivaten zu gelangen.

Diese Methode verlangt ausserordentlich viel Zeit, ausserdem ist das Ergebniss ein so geringes, dass ich nach zweijähriger Arbeit noch nicht den Körper

$$n\left(O\begin{matrix}CHOH\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\right)$$

welcher das Ziel dieser Untersuchungen ist, erhalten konnte, jedoch hoffe ich nächstens neue Versuche über diesen Gegenstand mittheilen zu können.

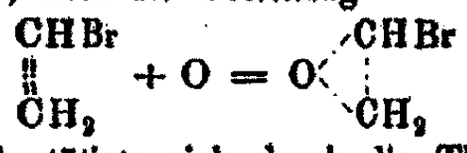
Von den zahlreichen Reactionen, welche ich ausführte um die Substitutionsprodukte des Aethylenoxyds zu erhalten, will ich eine anführen, die, wenn sie auch nicht zu den erwarteten Resultaten führte, so hat dagegen dieselbe andere nicht weniger interessante ergeben.

Ich erwartete, dass die vom Aethylen derivirenden bromirten Kohlenwasserstoffe als ungesättigte Verbindungen sich mit Sauerstoff

---

[1]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 1.

addiren könnten und dadurch Bromsubstitutionsderivate des Aethylenoxyds liefern würden, nach der Gleichung



Meine Ansicht bestätigte sich durch die Thatsache, dass diese Körper (Mono-, Di- und Tribromäthylen) dem Luftzutritt überlassen, eine Oxydation zu erleiden scheinen und in feste Körper, welche bei Luftabschluss nicht entstehen, übergehen. Diese Kohlenwasserstoffe scheinen somit nicht wirkungslos auf den Sauerstoff zu sein und es war in jeder Hinsicht interessant diese Wirkung zu bestimmen.

Wirkung des trockenen Sauerstoffes auf Dibromäthylen

Die beste Darstellungsweise des Dibromäthylens besteht in der Zerlegung des Monobromäthylenbromids mittelst alkoholischer Kaliumacetatlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat.

Die Einzelheiten dieses Verfahrens werde ich anderswo auseinandersetzen. Auf diese Weise erhält man einen zwischen 87 und 92° siedenden Körper, der kein Bromacetylen enthält (was im Gegetheil stattfindet wenn alkoholische Kalilösung statt Kaliumacetat angewandt wird).

In einem kleinen mit Kautschukstopfen verschliessbaren Glaskolben von 100 Cc. Inhalt werden 50 Gr. reines, frisch bereitetes Dibromäthylen (87—92°) eingetragen. Nachdem die atmosphärische Luft durch trockenen Sauerstoff verdrängt worden, wurde das Kölbchen zugestopft und so heftig als möglich umgeschüttelt, indem derselbe mit der Hand umgeben war, um ihm eine gewisse Temperatur mitzutheilen. Nach kurzer Zeit hatte sich die Temperatur der Flüssigkeit um einige Grad erhöht und man hatte jetzt einige Mühe den Kautschukstopfen aus dem Kölbchen zu entfernen, was ein entschiedener Beweis liefert, dass ein Theil des Sauerstoffes absorbirt worden ist. Nach Einführung einer frischen Menge trockenen Sauerstoffes wurde das Kölbchen geschlossen und nun abermals umgeschüttelt, dabei hatte sich die Temperatur merklich erhöht und die Sauerstoffabsoption ebenfalls. Bei öfterem Wiederholen dieser Operation hat man die Beobachtung gemacht, dass sich die Temperatur von 15° auf ungefähr 55° erhoben hat, ohne jedoch letztere zu übersteigen. Das absorbirte Sauerstoffvolumen war ziemlich bedeutend, aber gegen das Ende der Operation wurde das Gas nur schwierig, schliesslich gar nicht mehr absorbirt. Der Inhalt des Kölbchens besteht nun aus einer schwach gelblichen, an der Luft rauchenden und stark sauren Flüssigkeit. Es ist merkwürdig, dass sich am Boden des Kölbchens nur eine kleine

Menge des festen Körpers, der sich doch so schnell bildet wenn Dibromäthylen der Luft ausgesetzt wird, vorfindet. Die Flüssigkeit wurde destillirt, dabei stieg das Thermometer, nachdem es nur einige Augenblicke etwas vor 100° C. stehen geblieben (Temperatur bei welcher die kleine Menge unverändert gebliebenen Dibromäthylens überging) rasch auf 130° bis 150°, zwischen diesen Temperaturen destillirt beinahe die ganze Flüssigkeitsmenge über, schliesslich wurde noch eine kleine Menge einer bei etwa 200° siedenden Flüssigkeit erhalten. Der bei 130—150° siedende Theil wurde fractionirt und man erhielt sehr schnell einen reinen, bei 147—148° C. (uncorr.) siedenden Körper. Die damit ausgeführten Analysen entsprechen genau der Formel $C_2H_2Br_2O$. Dieser Körper stellt eine farblose, bewegliche an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, der alle Eigenschaften des Monobromacetylbromids besitzt. Durch Ammoniak wird er rasch zersetzt unter Bildung von Bromacetamidkrystallen, ebenso durch Alkohol unter Bildung eines in Wasser unlöslichen Aethers, des Bromessigsäureäthers. Mit heissem Wasser behandelt, hat sich das Monobromacetylbromid nach und nach aufgelöst und beim Verdunsten und Destilliren die vollkommen reine gegen 200° siedende Monobromessigsäure erhalten, deren Analysen vollkommen mit der Formel $C_2H_3BrO_2$ übereinstimmen.

Das Monobromacetylbromid hat sich somit aus dem Dibromäthylen durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff und durch Umlagerung eines der Wasserstoffatome gebildet, wie die folgende Gleichung es veranschaulicht:

$$\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CHBr \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ O = C - Br \end{matrix}$$

Wie bereits oben angeführt, findet diese merkwürdige Reaction bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur statt. Diese molekulare Umlagerungserscheinung ist eine der ausgesprochensten, welche wir in der organischen Chemie besitzen, namentlich da dieselbe bei so niederer Temperatur vor sich geht. Ich hoffe diese interessante Reaction bald erklären zu können. Es wäre sehr interessant die durch die Oxydation und die durch die Umlagerung entwickelte Wärmemenge angeben zu können, aber für den Augenblick würde die Lösung dieser Frage ein wenig schwierig sein.

Da die Umlagerung des Dibromäthylens in Monobromacetylbromid durch trockenen Sauerstoff so zu sagen theoretische Mengen liefert, so wird in vielen Fällen, wenn es sich um das Studium der Bromacetylderivate handelt, diese Reaction nützlich sein können, indem uns dadurch ein Mittel gegeben ist, von neuem leicht Untersuchungsmaterialien zu erhalten.

Wirkung des trockenen Sauerstoffes auf Tribromäthylen.

Lennox (Chem. Soc. quat. J. t. XIII, p. 206) hat das bei 130° siedende Tribromäthylen durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf den Körper

$$\begin{array}{c} CHBr_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$$

erhalten. Beim Wiederholen dieses Versuches bin ich zu folgendem Resultate gelangt: Alkoholische Kalilösung verwandelt die Verbindung $C_2H_2Br_4$ in Monobromacetylen C_2HBr, Di- und Tribromäthylen, welch' letzterer Körper bei 161—163° C. (uncorr.) und nicht bei 130° C. siedet wie Lennox angibt. Sein spez. Gew. beträgt bei 0° 2.69. Schon unterhalb seines Siedepunktes greift er Quecksilber an. Die Analysen dieses Körpers haben zu der Formel C_2HBr_3 geführt. Ich erhalte diese Verbindung auf eine viel vortheilhaftere Weise, wenn ich das nämliche Verfahren, das zur Darstellung des Dibromäthylens dient, anwende. Das Tribromäthylen, ob es mittelst der einen oder der anderen Methode dargestellt wird, siedet bei 161—163° C. Wahrscheinlich hat Lennox ein Gemisch von Dibromäthylen (90°) und Tribromäthylen (162°) analysirt, das ihm eine bei 130° siedende Flüssigkeit ergeben hat. Da das Tribromäthylen mit Chlor und Brom unter starker Wärmeentwicklung Additionsprodukte liefert, so schien es mir wahrscheinlich, dass es auf ähnliche Weise Sauerstoff aufnehmen könne, was in Wirklichkeit auch stattfindet.

Die bezüglichen Versuche wurden auf ähnliche Weise wie mit dem Dibromäthylen ausgeführt, nur erstreckten sie sich in diesem Falle auf weit geringere Mengen. Es ist nothwendig, fortwährend stark umzuschütteln und die Oxydation so lang als möglich andauern zu lassen. Die durch die Reaction erzeugte Wärmemenge schien mir geringer zu sein, als dieses beim Dibromäthylen der Fall gewesen, möglicherweise mag aber dieser Umstand der geringern in Reaction getretenen Flüssigkeitsmenge zuzuschreiben sein.

Die so erhaltene, an der Luft rauchende, stark saure Flüssigkeit blieb während der Destillation klar und lieferte ausschliesslich ein zwischen 175—185° siedendes Destillat. Es gelang mir nicht, das Gemisch durch fractionirte Destillation zu trennen, einerseits wegen den sehr nah gelegenen Siedepunkten und andererseits wegen der geringen verfügbaren Flüssigkeitsmenge. Immerhin ist es aber sicher, dass die fragliche Flüssigkeit aus Dibromacetylbromid und einer kleinen unverändert gebliebenen Menge Tribromäthylen besteht. Das Flüssigkeitsgemisch raucht an der Luft, wird durch Ammoniak zersetzt und bildet damit in Wasser wenig lösliche, bei 150—155° schmelzbare Krystallnadeln von Dibromacetamid; derselbe wird ebenfalls durch Alkohol zersetzt unter Bildung eines Aethers. Die

Zersetzung mit kochendem Wasser verläuft langsam und wenn dieselbe vollständig zu sein scheint, wird der unveränderte Theil durch Wasser getrennt und dieser abgedampft, wobei eine bromhaltige, stark reizende, unter 200° siedende und dabei sich zersetzende Säure hinterbleibt. Die Analyse des Silbersalzes dieser Säure hat die Formel des dibromessigsauren Silbers $C_2HBr_2AgO_2$ ergeben.

Das Tribromäthylen hat somit trocknen Sauerstoff absorbirt, um in Dibromacetylbromid überzugehen nach der Gleichung

$$\begin{array}{c} CHBr \\ \| \\ CBr_2 \end{array} + O = \begin{array}{c} CHBr_2 \\ | \\ Br\text{---}C{:::}O \end{array}$$

Ein Theil des Tribromäthylens hat sich indessen der oxydirenden Wirkung entzogen, doch ist es wahrscheinlich, dass bei etwas höherer Temperatur das Ergebniss der theoretischen Menge nahe kommen würde.

Hier ist es nun schwierig zu entscheiden, ob die Umlagerung von Br oder H stattgefunden, weil beide Fälle möglich sind und beide Dibromacetybromid bilden würden.

Zur Entscheidung der Frage müsste man Sauerstoff auf die Verbindung

$$\begin{array}{c} CHCl \\ \| \\ CBr_2 \end{array}$$

einwirken lassen, dadurch würde

$$\begin{array}{c} CHClBr \\ | \\ Br\text{---}C{:::}O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} CHBr_2 \\ | \\ Cl\text{---}C{:::}O \end{array}$$

entstehen.

Im ersten Falle wäre das Br und im zweiten Falle das H umgelagert. Das erste und letzte Glied der Reihe der Bromsubstitutionsderivate

$$\begin{array}{c} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CBr_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{array}$$

des Aethylens scheinen nicht bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Sauerstoff zu addiren. es ist aber wahrscheinlich, dass diese Reaction durch Temperaturveränderung allgemein würde und die beiden Oxyde

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Br\text{---}C{:::}O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CBr_3 \\ | \\ Br\text{---}C{:::}O \end{array}$$

sich bildeten.

Diese Untersuchungen werden in den der Aethylenreihe homologen Reihen fortgesetzt, denn, wenn diese Reaction allgemein ist, so

ist es wahrscheinlich, dass dieselbe von ziemlich grosser Hülfe sein wird zur Aufstellung der Constitution mancher Bromsäuren.

Das Studium des festen Körpers, der sich bildet, wenn Dibromäthylen der Luft ausgesetzt bleibt, wird der Gegenstand einer nächsten Mittheilung sein. Bis jetzt betrachte ich diesen Körper als ein durch unvollständige Oxydation des Dibromäthylens, resultirendes Oxydationsprodukt.

Vevey, den 5. Februar 1878.

---

74. Victor Meyer und J. Züblin: Ueber Nitrosoverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor Kurzem erhielt der Eine von uns durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther eine ölige nicht flüchtige Säure von der Formel $C_6 H_9 O_4 N$, welche nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Acetessigäther}}{C_6 H_{10} O_3} + H N O_2 = H_2 O + \underset{\text{Neue Säure}}{C_6 H_9 O_4 N}$$

entsteht. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung hat uns eine Klasse von Körpern kennen gelehrt, welche in gleichem Maasse durch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich bilden, wie durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Nitrosoacetessigäther.

Die erwähnte ölige Säure war von uns oftmals dargestellt und immer als schweres gelbliches Oel erhalten worden, welches auch beim Abkühlen auf —25° nicht erstarrte; eine kleine Probe der Säure aber, welche Monate lang gestanden hatte, fand sich eines Tages mit einer blättrigen Krystallisation durchsetzt. Mit Hülfe dieser Krystalle ist es uns dann gelungen, beliebige Quantitäten zur Krystallisation zu bringen. Die krystallisirte Säure zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Oel, welches also die Eigenschaft, flüssig zu bleiben, einer sehr kleinen durch die Analyse nicht mehr nachweisbaren Verunreinigung verdankt.

Um die Säure $C_6 H_9 O_4 N$ in grösserer Menge zu gewinnen, löst man Acetessigäther in 1 Mol. verdünnter Kalilauge, fügt genau 1 Mol. $K N O_2$ hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (unter Vermeidung von Erwärmung), macht dann wieder mittelst Kali alkalisch und extrahirt die gelbe Lösung mit Aether; so gewinnt man zunächst den unangegriffenen Acetessigäther wieder, welchen wegen seiner schwach sauren Natur auch alkalische Lösungen abgeben. Die Lösung wird dann angesäuert und abermals wiederholt mit Aether extrahirt. Die bei vor-

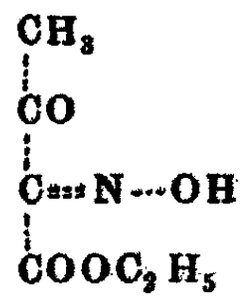
sichtigem, rechtzeitig unterbrochenem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Säure wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die ganze Operation wird in stark verdünnter Lösung ausgeführt. So geben z. B. 50 Gr. Acetessigäther 12 Gr. unangegriffen zurück und 35 Gr. ölige Säure. Um die Säure krystallisirt zu erhalten, muss man im Besitze einiger Krystalle desselben sein, wenn anders man nicht Monate lang vergeblich warten will. Wir verfahren so, dass wir das Oel an einem kühlen Ort in flache Schalen vertheilt über Schwefelsäure stehen lassen. Dann werden in jede Schale einige der zufällig erhaltenen Krystalle gebracht und nun heftig umgerührt. Im Verlaufe von 1 bis 2 Tagen ist dann das Oel mit einer reichlichen Krystallisation erfüllt. Die Krystalle werden auf dem Pumpenfilter gut abgesaugt, dann scharf gepresst und aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt; auch hierbei ist es gut, sich gegen etwaiges Ausbleiben der Krystallisation durch Aufbewahren einiger Krystalle sicher zu stellen.

Aus Chloroform krystallisirt, bildet die Säure harte, glasglänzende Säulen, in Alkohol, Aether, Chloroform äusserst leicht, in Wasser schwieriger löslich. Zuweilen erhält man durchsichtige centimeterdicke Prismen, die wie Glaubersalzkrystalle aussehen. Sie ist vollkommen farblos und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Sie schmilzt bei 52—54° C. zur wasserhellen Flüssigkeit, die beim Versuche, sie zu destilliren, total zersetzt wird. Die Substanz besitzt auch im reinen Zustande grosse Neigung zur Ueberschmelzung. Unter Wasser verflüssigt sie sich schon bei Zimmertemperatur. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer.

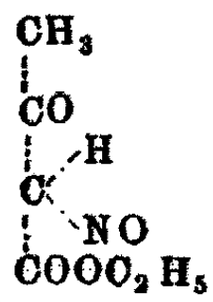
Die Analyse der Krystalle ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	45.28	45.22
H	5.66	5.90
N	8.80	9.03.

Bezüglich der Constitution der Säure ist zwischen den Formeln:



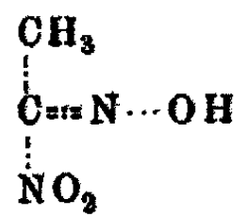
und



Oximidoacetessigäther — Nitrosoacetessigäther

zu wählen. Ohne die Frage jetzt schon definitiv entscheiden zu können, halten wir doch aus verschiedenen Gründen die Auffassung als Nitrosoverbindung für die wahrscheinlichere. Zunächst spricht der Umstand, dass Chloracetyl nicht auf den Körper einwirkt, gegen die Annahme der Oximidgruppe =N—OH. Denn nicht nur

werden alle 3 H-Atome des Hydroxylamins bei Einwirkung von Säurechloriden leicht substituirt, sondern auch eine wahre Oximidosäure, die Aethylnitrolsäure



reagirt mit äusserster Lebhaftigkeit auf Chloracetyl. Auch die weiter unten erwähnten Reactionen der Säure scheinen für die Auffassung als Nitrosoacetessigäther zu sprechen. Reductionsversuche werden hoffentlich bestimmte Anhaltspunkte gewähren. Diese, sowie die weitere Untersuchung des Körpers sind im Gange.

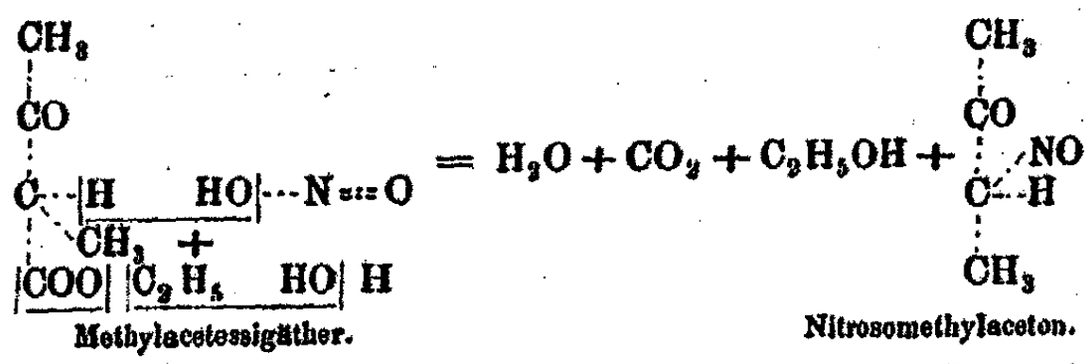
Nitrosomethylaceton.

Methylacetessigäther $CH_3 \cdots CO \cdots C(CH_3)H \cdots COOC_2H_5$, aus Natracetessigäther mit Jodmethyl erhalten, ward in der oben für Acetessigäther beschriebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt. Da indessen die Homologen des Acetessigäthers sich viel schwieriger als er selbst in wässerigem Kali lösen, so ist hier die Auflösung durch Schütteln mit ziemlich viel überschüssiger verdünnter Kalilauge zu bewirken. Im Uebrigen wird wie oben verfahren, man arbeitet in verdünnter Lösung, so dass auf 5 Gr. Methylacetessigäther im Ganzen ca. 400—500 Cc. Flüssigkeit kommen; es muss hierbei mit Vorsicht operirt werden, da sonst leicht Zersetzungsprodukte erhalten werden. Auch hier wird der unangegriffene Methylacetessigäther durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether wieder gewonnen. Der saure Aetherauszug, vorsichtig durch Destillation vom grössten Theil des Aethers befreit und dann über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen, giebt eine weisse Krystallmasse, welche, wenn nöthig, mittelst der Saugpumpe gesammelt oder direct zwischen Filtrirpapier gepresst wird. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper völlig rein. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_7O_2N$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	47.52	47.43
H	6.93	7.29
N	13.86	14.13

Der Körper ist als Nitroso-Aethylmethylketon oder Nitrosomethylaceton zu bezeichnen.

Die Reaction ist leicht verständlich; wie der Methylacetessigäther selbst in Kohlensäure, Alkohol und Aethylmethylketon gespalten wird, so zerfällt hier das, offenbar zunächst gebildete Nitrosoderivat desselben unter Bildung von Nitroso-Aethylmethylketon. Die Umsetzung verläuft also folgendermaassen:



Methylacetessigäther. Nitrosomethylaceton.

Was die Ausbeute anbetrifft, so erhält man von 5 Gr. Methylacetessigäther zunächst ca. 2 Gr. unangegriffen zurück und ca. 1½ Gr. Nitrosokörper. Nitrosomethylaceton löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und krystallisirt daraus in weissen Prismen. Aus Wasser, in dem es weniger löslich, krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättern, die Aehnlichkeit mit Elaïdinsäure zeigen. Es besitzt einen eigenthümlichen, süsslichen Geruch, schmilzt bei 74° C., erstarrt beim Abkühlen sofort und siedet unzersetzt bei 185 bis 186° C. (corr.)

Man hat bisher noch von keinem Nitrosokörper, welcher die NO-Gruppe in Kohlenstoffbindung enthält, das Molekulargewicht ermittelt, da die bisher bekannten Vertreter dieser Körperklasse nicht unzersetzt flüchtig sind. Wir haben daher die Dampfdichte des Nitrosomethylacetons bestimmt, welche die Molekularformel $C_4H_7O_2N$ bestätigte. Die Bestimmung wurde im Schenkelapparat im Dampfe von Aethylbenzoat (207.5°) ausgeführt:

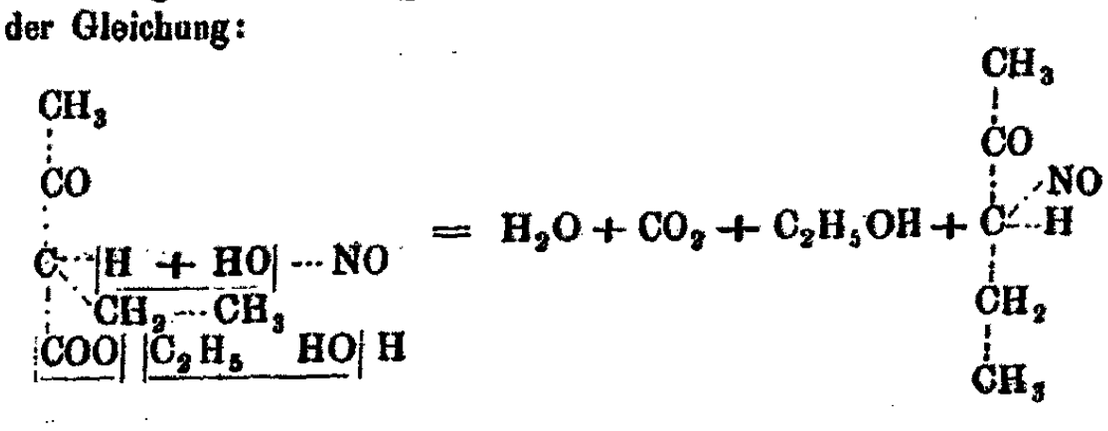
	Berechnet für $C_4H_7O_2N$.	Gefunden.
Dampfdichte	3.49	3.51

Der Körper hat saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Der Dampf der Substanz wird beim Ueberhitzen bis 253° C. kaum merklich zersetzt. Bezüglich der Bereitung desselben ist noch zu bemerken, dass bei selbst anscheinend geringfügigen Abweichungen im Darstellungsverfahren (z. B. Anwendung von nur 1 Mol. Kali in alkohol. Lösung etc.) durchaus andere, ebenfalls krystallisirte Verbindungen entstehen, die wir zum Theil bereits rein erhalten haben.

Das nächst höhere Homologe des Nitrosomethylacetons, das

Nitrosoäthylaceton

entsteht genau in der gleichen Art aus Aethylacetessigäther, nach der Gleichung:



und wird in derselben Weise gereinigt. Es bildet weisse, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche Krystalle. Der Körper krystallisirt am schönsten aus kaltem Wasser, in welchem er ziemlich schwierig löslich ist. Er schmilzt bei 53—55° und erstarrt nach dem Erkalten sofort krystallinisch; bei Atmosphärendruck destillirt, wird er zum geringen Theile zersetzt. Er löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_5H_9O_2N$.	Gefunden.
C	52.17	52.17
H	7.83	7.93
N	12.17	12.03.

Die Substanz kann nach ihrer Bildungsweise als Nitrosoäthylaceton oder Nitrosomethylpropylketon bezeichnet werden.

Reactionen der beschriebenen Nitrosokörper.

In ihren Reactionen zeigen die beschriebenen Körper grosse Uebereinstimmung. In Alkalien lösen sie sich mit derselben gelben Farbe. Mit Phenol und conc. Schwefelsäure geben sie intensiv rothe Lösungen (also auffallenderweise nicht die Liebermann'sche Reaction; die letztere zeigt eines der oben erwähnten Zersetzungsproducte des Nitrosomethylacetessigäthers).

Nitrosoacetessigäther giebt eine mehr orangerothe, die beiden Nitrosoketone genau dieselbe corallinrothe Lösung. Mit Anilin und Eisessig (Baeyer'sche Reaction) reagiren die drei Körper in genau derselben, sehr charakteristischen Weise. In Anilin gelöst geben sie auf Zusatz von Eisessig sofort eine feurig saffraninrothe Lösung, deren Farbe beim Erwärmen matt gelbroth wird, um auf Zusatz von mehr Eisessig wieder in der ursprünglichen Schönheit aufzutreten. Diese, sowie die sonstigen Reactionen der beschriebenen Körper sollen näher untersucht werden.

Zürich, Februar 1878.

---

75. W. Ramsay u. J. J. Dobbie: Zur Kenntniss des Chinins und der verwandten Alkaloïde.

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

Obwohl sich manche Chemiker mit dem Verhalten des Chinins gegen verschiedene Reagentien beschäftigt haben, ist es doch bis jetzt nicht gelungen irgend ein einfaches Spaltungsprodukt daraus zu gewinnen. Die Reactionen, die bis jetzt entdeckt worden sind, haben vielmehr den Zweck gehabt, dieses Alkoloïd von anderen zu unterscheiden und dasselbe zu identificiren, als Licht auf seine Constitution

zu werfen. Doch giebt es einige Zersetzungen dieses interessanten Körpers, die vielleicht eine Idee, wenn auch nur eine sehr unvollständige, über den Weg gestatten, welchen man bei einem Versuch in dieser Richtung einschlagen sollte.

Schon vor längerer Zeit haben Clöez und Guignet durch Oxydation des Chinins mittelst $KMnO_4$ Kaliumcarbonat und Nitrat zusammen mit einer unbekannten Säure erhalten. Mit der Absicht, diese Säure näher zu untersuchen, haben wir ihren Versuch schon vor einem Jahre wiederholt.

Oxydation des Chinins mittelst $KMnO_4$.

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt: 5 Gr. Chinin wurden mit 50 Gr. $KMnO_4$ innig gemischt und in 500 Gr. Wasser aufgelöst. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sieht man die Lösung sich entfärben, indem gleichzeitig eine Temperaturerhöhung bemerkbar wird. Sobald die Reduction des Permanganats vollständig war, wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltrirt und die sämmtlichen darin enthaltenen Säuren nach Neutralisation des durch die Reduction des Uebermanganats frei gewordenen Kalihydrats mittelst Salpetersäure, durch Bleinitrat niedergeschlagen. Der weisse käsige Niederschlag wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, und die dadurch erhaltene Lösung zur Trockne abgedampft. Während des Einengens setzte sich eine beträchtliche Menge einer rothen Substanz ab, die wir unten näher beschreiben werden. Die vom rothen Körper getrennte Lösung behandelten wir bei der Siedetemperatur mit Silbernitrat. Der silberhaltige Niederschlag, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine saure Lösung, woraus, beim langsamen Abdampfen über Schwefelsäure, schöne weisse Prismen sich absetzten.

Diese Säure erwies sich als Dicarbopyridensäure, $C_7H_5NO_4$.

Mit einem Präparate haben wir folgende Versuche gemacht: Schmelzpunktsbestimmung, Titration mit Natronhydrat und Bestimmung der Menge des im Silbersalze enthaltenen Silbers. Mit einem zweiten Präparate wiederholten wir eine Schmelzpunktbestimmung, titrirten wir mit Kalihydrat und unterwarfen wir die aus der Lösung des Kalisalzes wiedergewonnene Säure einer Verbrennung. Da der Eine von uns eine genaue Untersuchung der aus Picolin gewonnenen Dicarbopyridensäure zum Gegenstand einer ausführlichen Arbeit in der letzten Zeit gemacht hat (Phil. Mag., Oct. 1877, S. 241—253), so sind wir im Stande gewesen, die zwei Säuren genau mit einander zu vergleichen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	Säure aus Chinin.		Dicarbopyridensäure.
Schmelzpunkt . . .	250 — 251°	sich schwärzend bei 200°	237.5°.
Wassergehalt	9.6 pCt.	—	9.83 pCt.
Kohlenstoff	44.56 -	—	50.30 -
Wasserstoff	3.16 -	—	3.00 -
Kaliumsalz enthält . .	32.50 pCt. R.	—	32.15 - K.
Natriumsalz enthält . .	21.76 - No.	—	21.80 - No.
Silbersalz enthält . . .	56.21 - Ag.	—	56.69 - Ag.

Einige Bemerkungen über diese Zahlen müssen wir uns erlauben. Der Schmelzpunkt der Dicarbopyridensäure ist vielmehr ein Zersetzungspunkt. Die Zahl 237.5°, die als Schmelzpunkt der reinen Säure angegeben ist, stammt aus Versuchen mit einer sorgfältig dargestellten und ganz reinen Säure. Des hohen Preises des Chinins wegen konnten wir bei den ersten Versuchen keine grosse Menge dieser Säure darstellen, denn die Ausbeute an Säure ist sehr unbefriedigend. Bei der Verbrennung ging etwas Kohlensäure verloren, und die Menge, die wir unter den Händen hatten, reichte zu einer zweiten Bestimmung nicht aus. Da wir jetzt wissen, wie die Säure sich am besten präpariren lässt, haben wir eine grössere Menge bereitet und hoffen, bald Näheres darüber mittheilen zu können. Die anderen Analysen stimmen gut überein.

Es bleiben noch zwei schlagende Beweise der Identität der beiden Säuren übrig: 1) Beide, auf Platinblech erwärmt, geben den leicht erkennbaren Geruch von Pyridin, $C_5 H_5 N$, dessen Bildung durch nachstehende Gleichung versinnlicht ist:

$$C_7 H_5 NO_4 = C_5 H_5 N + 2 CO_2.$$

2) Beide Säuren geben eine rothe Farbe, wenn man sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zusammen bringt. Diese Reaction ist eine sehr charakteristische, welche die Dicarbopyridensäure mit keiner anderen Säure theilt.

Die schon erwähnte rothe Substanz, die aus der Lösung der Säure beim Abdampfen sich absetzte, glaubten wir, möglicher Weise, mit einem von Marchand durch Oxydation des Chinins mittelst Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhalten, und von ihm Chinetin genannten Körper identificiren zu können. Diese Ansicht wird durch nachstehende Beobachtungen bestätigt. Wird die Lösung während der Oxydation des Chinins nicht erwärmt, so bildet sich eine beträchtliche Menge dieses rothen Körpers; erwärmt man die Lösung dagegen, so scheint der rothe Körper in kleinerer Menge zu entstehen, oder sich überhaupt nicht zu bilden. Daraus liess sich vermuthen, dass dieser Körper zu Dicarbopyridensäure oxydirt wird. Hr. Marchand war so freundlich, uns eine genaue Beschreibung seiner Methode mitzutheilen; wir bereiteten etwas Chinetin nach seiner Angabe, welches in der That durch Oxydation mit Permanganat eine Säure gab, die, ob-

gleich in sehr kleiner Menge erhalten, mit der schon beschriebenen Säure identisch zu sein schien.

Oxydirt man Cinchonin in ähnlicher Weise, so bildet sich auch eine Säure, die, nach ihrem Verhalten beim Erhitzen, sowie auch ihrer Reaction mit $FeSO_4$, sich als identisch mit Dicarbopyridensäure vermuthen liess. Zu gleicher Zeit bildet sich eine andere Säure, mit deren Trennung wir uns eben beschäftigen. Wir beabsichtigen, diese Versuche auf das Verhalten der sämmtlichen aus Chinarinde bereiteten Alkaloïden gegen Oxydationsmittel auszudehnen, und haben schon das mit dem Chinin isomere Chinidin der Oxydation unterworfen.

Glasgow, University, 19. Januar 1878.

---

76. L. M. Norton und J. F. Elliott: Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid.

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

Gelegentlich seiner schönen Untersuchung über Pikrylverbindungen machte C. Clemm[1]) die Beobachtung, dass Schwefelammonium auf Pikramid unter Bildung eines rothen Körpers einwirkt. Es ist uns gelungen, diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten und seine Constitution festzustellen.

Man verfährt zur Darstellung des rothen Körpers auf folgende Weise: Pikramid wird in alkoholischem Ammoniak suspendirt und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei das Pikramid in Lösung geht; nach längerem Stehen scheidet sich der neue Körper aus der Lösung in Gestalt eines Niederschlags aus. Noch vortheilhafter erhält man denselben Körper durch fünf bis sechsstündiges Erhitzen von Pikramid mit einer alkoholischen Schwefelammonium-Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 130°. Zur Reinigung der Substanz wird das Rohproduct zunächst mit concentrirter Salzsäure ausgezogen, wobei der grösste Theil in Lösung geht; das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, giebt einen rothen Niederschlag, welcher leicht durch Behandlung mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel

$$C_6H_6N_4O_4$$

übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C	36.36	36.78	—	—
H	3.03	3.42	—	—
N	28.28	—	28.42	28.91

[1]) Journ. pr. Chem. 109, 158.

Aus Alkohol erhält man den Körper in Gestalt langer, feiner, rother Nadeln, die bei 210—211° schmelzen. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich; auch in heissem ist ihre Löslichkeit nur gering. In Alkohol sind sie sehr leicht, in Eisessig ziemlich löslich. Sie erleiden durch Erhitzen mit alkolischer Kalilauge, unter Entwicklung von Ammoniak, eine tiefgreifende Zersetzung.

Der Körper ist eine Basis; man erhält das salzsaure Salz durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, das Salz scheidet sich beim Erkalten in Gestalt gelber Nadeln aus, die über Schwefelsäure getrocknet werden müssen, da sie sich schon unter 50° zersetzen.

	Berechnet für $C_6H_6N_4O_4HCl$.	Gefunden.
Cl	15.14	15.35.

Das Salz wird von Wasser sofort in die freie Basis und Salzsäure gespalten.

Chloracetyl wirkt auf den rothen Körper beim Erhitzen unter Entwickelung von Salzsäure ein. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man das Reactionsproduct vollkommen rein.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_6H_4N_4O_4(C_2H_3O)_2$.	Gefunden.
C	42.55	41.94
H	3.54	4.17.

Der Körper bildet feine, canariengelbe Nadeln, welche bei 245—246° schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol und Essigäther sehr leicht auf. Von kochender Kalilauge wird er nicht angegriffen; durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenem Rohr auf 130° erfolgt die Zurückbildung des rothen Körpers.

Die Formel des rothen Körpers $C_6H_4N_4O_4$, löst sich in

$$C_6H_2.NO_2.NO_2.NH_2.NH_2$$

auf; hiermit in Uebereinstimmung ist das Einwirkungsproduct des Chloracetyls, welches mit der Formel eines Dinitrodiacetphenylendiamins übereinstimmt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Paradiacetphenylendiamin haben Biedermann und Ledoux[1]) ein Dinitrophenylendiamin dargestellt, welches mit dem unserigen isomerisch ist. Zur Unterscheidung wollen wir das aus Pikramid dargestellte als β-Dinitrophenylendiamin bezeichnen.

Das β-Dinitrophenylendiamin zeigt gegen Reductionsmittel eine bemerkenswerthe Stabilität: es gelang uns weder mit Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor, noch mit Jodphosphonium bei höherer Temperatur diesen Körper zu reduciren.

[1]) Diese Berichte VII, 1531.

77. A. W. Hofmann: Ueber dreisäurige Phenole im Buchenholztheeröl und über den Ursprung des Cedrirets.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCLIX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter dem Namen Cedriret hat Reichenbach[1]) vor mehr als 40 Jahren einen schönen Körper beschrieben, welcher sich unter gewissen Umständen aus den Producten der trockenen Destillation des Holzes bildet. Vor einigen Jahren ist diese Substanz Gegenstand einer umfassenden Arbeit des Hrn. Liebermann[2]) gewesen, welcher die chemische Structur derselben mit bewundernswerther Schärfe klargelegt hat. Hrn. Liebermann war ein im Holzessig auftretender krystallinischer Körper zugegangen, dessen Identität mit dem von Reichenbach aus dem Buchenholztheeröl gewonnenen Cedriret er nicht alsbald erkannte; er hat ihn deshalb mit dem neuen Namen Coerulignon belegt, welcher an die Abstammung der Materie und an die Eigenschaft derselben erinnern soll, sich in Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe zu lösen. Jetzt, nachdem die Identität beider Substanzen nicht länger bezweifelt wird, dürfte Mancher geneigt sein, nach dem alten Namen zurückzugreifen, welchen der Entdecker recht charakteristisch gewählt hat, [von *cedrium* (Theerwasser) und *rete* (Netz), weil sich die Krystalle netzartig ausbreiten], zumal er überdies den Vortheil grösserer Kürze bietet.

Ueber den Ursprung des Cedrirets oder Coerulignons war man bisher im Dunkeln geblieben. Man wusste nur, dass der Körper durch Oxydation aus den Destillationsproducten des Holzes entsteht. Liebermann hatte vergeblich versucht die Muttersubstanz desselben in einem ihm zur Verfügung stehenden Buchenholztheerkreosot aufzufinden, und erst einige Jahre später setzte mich ein glücklicher Zufall in den Besitz eines Holztheeröls, aus welchem ich reichliche Mengen von Cedriret gewinnen konnte. Die Feststellung der Abkunft dieses Körpers schien somit eine verhältnissmässig leichte Aufgabe zu sein. Der schnellen Lösung derselben hat sich gleichwohl eine seltsame Combination von Schwierigkeiten entgegengestellt, so dass wiederholte Anläufe genommen werden mussten, um dieselben zu überwinden. Einerseits war Hr. Georg Krell zu Rübeland im Harz, dem ich die Probe des Cedriret liefernden Oeles verdanke, nicht im Stande mir grössere Mengen desselben zu verschaffen, andererseits enthielten in den Werkstätten des Vereins für chemische Industrie in Mainz gewonnene, hochsiedende Buchenholztheeröle, die mir die HH. Prof. Fresenius in Wiesbaden und Dr. G. Rumpf in Frankfurt a. M. mit liebenswürdiger Bereit-

[1]) Reichenbach, Berzelius, Jahresber. XV, 408.
[2]) Liebermann, Lieb. Ann. CLXIX, 221.

willigkeit in reichlichster Menge zur Verfügung stellten, den Körper, welcher mich besonders interessirte, leider in nur sehr geringer Quantität. Meine Arbeit nahm in der That einen günstigeren Verlauf erst, als es mir gelungen war, Hrn. Adolf Grätzel in Hannover, welcher der Industrie des Buchenholztheers seit Jahren seine Aufmerksamkeit schenkt, für die Aufgabe zu interessiren. Mit unermüdlicher Ausdauer, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, hat mir derselbe Probe um Probe der in seiner Fabrik gewonnenen Oele gesendet, bis die rechte gefunden war. Aber diese Oele waren immer noch so complexer Natur, dass ich auch jetzt noch kaum zum Ziele gelangt sein würde, wenn mir nicht die HH. DDr. Gustav Krämer und Adolf Bannow in freundschaftlichster Weise die grossartigen Hülfsmittel des Kahlbaum'schen Etablissements für die fabrikmässige Bearbeitung einer grossen Menge des von Hrn. Grätzel bereiteten Rohmaterials zur freien Verfügung gestellt hätten. Endlich ist es mir eine angenehme Pflicht, in Dankbarkeit der Geschicklichkeit, des Eifers und der Thatkraft zu gedenken, mit welchen mich Hr. Dr. Georg Körner bei dieser langwierigen Arbeit unterstützt hat und noch unterstützt.

Es ist nicht meine Absicht, an dieser Stelle die zahlreichen oft umständlichen Operationen zu beschreiben, mit Hülfe deren es gelungen ist, die Natur des hochsiedenden Buchenholztheeröls aufzuklären. Ich muss mich hier darauf beschränken, einige allgemeine Gesichtspunkte, zu denen die Untersuchung geführt hat, näher zu bezeichnen, dann aber, dem Titel dieser Note entsprechend, aus der Summe der beobachteten Thatsachen diejenigen auszuscheiden, welche auf die Bildung des Cedrirets Bezug haben.

Wenn wir die zahlreichen Untersuchungen über das Buchenholztheeröl überblicken, welche wir Reichenbach, v. Gorup-Besanez, Hlasiwetz, Hugo Müller, Duclos, Marasse, endlich Tiemann und Mendelsohn verdanken, so kann man sagen, dass sich diese Materie, soweit sie bekannt ist, als ein Gemenge einsäuriger und zweisäuriger Phenole beziehungsweise ihrer Methylderivate darstellt. Die Gegenwart einerseits von Phenol, Kresol und Phlorol (letzteres als Methyläther), andererseits von Brenzcatechin, Homobrenzcatechin (beide als Methyläther) ist über allen Zweifel festgestellt. Man durfte daher in den hochsiedenden Fractionen des Holztheers zunächst die höheren Homologen der einsäurigen und zweisäurigen Phenole erwarten; allein das Steigen des Siedepunktes konnte auch durch die Anwesenheit sauerstoffreicherer Verbindungen, also dreisäuriger und vielleicht selbst noch mehrsäuriger Phenole bedingt sein.

Dies ist nun in der That der Fall; jedenfalls haben meine Versuche in dem sauren, zwischen 240 und 290° siedenden Antheile des von mir untersuchten Oeles auf das bestimmteste die Gegenwart einer

ganzen Reihe solcher dreisäurigen Phenolderivate nachgewiesen. Von diesen sind bis jetzt die Endglieder der Reihe, nämlich die Verbindungen

$$C_8 H_{10} O_3 \quad \text{und} \quad C_{11} H_{16} O_3$$

am genauesten erforscht worden.

Ueber den letztgenannten Körper, ein bei 285° siedendes, mit den Alkalien krystallinische Salze bildendes Oel, habe ich der Gesellschaft schon früher[1]) Mittheilung gemacht. Die Formel

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

war zunächst durch die Analyse, dann aber auch durch die Untersuchung eines schön krystallisirenden, bei 108—109° schmelzenden Bromderivates von der Zusammensetzung

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

festgestellt worden.

Bei den neuerdings ausgeführten Untersuchungen haben sich diese Angaben vollkommen bestätigt, es sind aber noch weitere Beobachtungen gemacht worden, welche einen tieferen Einblick in die Natur des Oeles gestatten. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, verwandelt sich dasselbe in eine bei 87° schmelzende Acetverbindung; in Wasser unlöslich, krystallisirt dieselbe aus Alkohol in schönen, weissen Prismen, welche die Zusammensetzung

$$C_{13} H_{18} O_4 = C_{11} H_{15} (C_2 H_3 O) O_3$$

besitzen und mit Brom behandelt in ein bei 101.5—102.5° schmelzendes Bromderivat

$$C_{13} H_{16} Br_2 O_4 = C_{11} H_{13} Br_2 (C_2 H_3 O) O_3$$

übergehen.

Mit Benzoylchlorid liefert das Oel ein bei 91° schmelzendes Benzoylderivat, welches jedoch noch nicht analysirt worden ist.

Mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 130° behandelt, erleidet das bei 285° siedende Oel sowohl als auch seine Acetverbindung eine interessante Umbildung. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Chlormethyl in Strömen, und es bleibt eine ziemlich dunkelgefärbte Flüssigkeit zurück, welche durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Salzsäure thunlichst befreit, allmählich krystallinisch erstarrt. Durch Pressen zwischen Papier, Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen und Wiederholung dieser Operationen erhält man den neuen Körper allmählich reiner, so dass durch Auflösen in siedendem Benzol und Erkalten der Flüssigkeit schöne Prismen einer vollkommen reinen Substanz gewonnen werden. Diese Krystalle schmelzen bei 79—80°; sie sind in Wasser und Alkohol ausserordentlich, aber auch in Aether noch sehr leicht löslich. Eine alkalische Lösung derselben

[1]) Hofmann, diese Berichte VIII, 66.

wird schnell gedunkelt. Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel

$$C_9 H_{12} O_3.$$

Ihre Bildung ist somit nach der Gleichung

$$C_{11} H_{16} O_3 + 2 H Cl = C_9 H_{12} O_3 + 2 C H_3 Cl$$

erfolgt.

Da nun die Fähigkeit, mit den Alkalien Salze zu bilden, sowie die Existenz der oben angeführten Acetverbindung auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem ursprünglichen Oele hindeutet, so wird man dasselbe als den Dimethyläther eines höheren Homologons der Pyrogallussäure, und das entmethylirte Product als deren höheres Homologon selbst auffassen dürfen. Für das Phenol und seine Methylderivate und endlich die Acetverbindung ergeben sich somit die Formeln:

$$C_9 H_9 \begin{cases} O H \\ O H \\ O H \end{cases} \qquad C_9 H_9 \begin{cases} O C H_3 \\ O C H_3 \\ O H \end{cases} \qquad C_9 H_9 \begin{cases} O C H_3 \\ O C H_3 \\ O C_2 H_3 O \end{cases}$$

Erinnern wir uns ferner, dass sowohl in dem methylirten Phenol selbst, als auch in seiner Acetverbindung noch 2 At. Wasserstoff durch Brom ersetzt werden können, so wird es sehr wahrscheinlich, dass hier ein propylirtes Trioxybenzol, eine Propylpyrogallussäure mit ihren Derivaten vorliegt:

$$C_6 H_2 (C_3 H_7) \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \qquad C_6 H_2 (C_3 H_7) \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{cases} \qquad C_6 H_2 (C_3 H_7) \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OC_2 H_3 O \end{cases}$$

Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass die Propylgruppe bis jetzt direct nicht nachgewiesen worden ist.

Der Dimethyläther der Propylpyrogallussäure — dieser Name sei einstweilen gestattet — geht, wie auch schon früher bemerkt wurde [1]), durch Oxydation in einen schönen chinonartigen Körper

$$C_8 H_8 O_4$$

über, welcher in gelben Nadeln krystallisirt. Die Chinonnatur giebt sich durch Bildung eines bei 160° schmelzenden Hydrochinons

$$C_8 H_{10} O_4$$

unzweideutig zu erkennen. Wahrscheinlich hat man es hier mit dem Methylderivate eines Dioxychinons und seiner Hydroverbindung zu thun

$$C_6 H_2 \begin{cases} O C H_3 \; O \\ O C H_3 \; O \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6 H_2 \begin{cases} O C H_3 \; O H \\ O C H_3 \; O H. \end{cases}$$

Hierfür spricht ausser Gründen, welche weiter unten angeführt werden sollen, die Bildung eines schönen, in rothen, bei 175° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Bromderivates, welches ebenso

[1]) Loc. cit. sup.

wie der Propylpyrogallussäureäther und seine Acetverbindung 2 At. Brom im Molecul enthält, also durch die Formel

$$C_6 Br_2 \left\{ \begin{matrix} O C H_3 O \\ O C H_3 O \end{matrix} \right.$$

ausgedrückt werden kann.

Von dem Chinon sei noch bemerkt, dass es mit dem Hydrochinon eine in schönen, rothen Nadeln krystallisirende intermediäre Verbindung bildet, und dass sich das Hydrochinon mit Benzoylchlorid zu einer in Wasser unlöslichen, bei 245° schmelzenden, in Alkohol äusserst schwer löslichen Verbindung

$$C_6 H_2 \left\{ \begin{matrix} O C H_3 \; O C_7 H_5 O \\ O C H_3 \; O C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$$

einigt, welche sich aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol umkrystallisiren lässt.

Das Hydrochinon liefert auch zwei krystallinische Acetverbindungen, nämlich eine mit Eisessig, die andere mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl. Beide sind in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich; aus siedendem Wasser krystallisiren sie in feinen Nadeln. Sie unterscheiden sich aber in ihren Schmelzpunkten; während die erstere bei 132—133° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der letzteren bei 128°. Die mit Eisessig dargestellte löst sich überdies mit schön laubgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure, eine Eigenschaft, welche der mit Essigsäureanhydrid gewonnenen abgeht. Letztere ist analysirt worden; die erhaltenen Zahlen zeigen, dass eine acetylirte Verbindung vorliegt; es lässt sich aber durch die Analyse allein nicht entscheiden, ob das Hydrochinon die Acetylgruppe einmal oder zweimal aufgenommen hat, da beiden Acetylderivaten dieselbe procentische Zusammensetzung zukommt.

Soviel über das obere Glied der Reihe von Trihydroxylbenzolen, welche in dem hochsiedenden Buchenholztheeröl enthalten sind.

Grosse Mühe hat die Reindarstellung des unteren Gliedes der Reihe, der Verbindung

$$C_8 H_{10} O_3$$

gekostet. Geduldigstes Fractioniren führte nicht zum Ziele. Etwas günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, als die Fraction 250—270°, welche bei der Oxydation reichliche Mengen von Cedriret lieferte, durch Behandlung mit Benzoylchlorid benzoylirt, und das gebildete krystallinische Product fleissig umkrystallisirt wurde. Man erhielt schliesslich Krystalle, welche zwischen 107 und 110° schmolzen, sich aber immer noch als ein Gemenge erwiesen. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte und durch Säuren aus dem zunächst gebildeten Alkalisalze wieder ausgeschiedene Oel war weit entfernt ein reiner Körper zu sein. Es siedete zwischen 250 und 265°, allein in einer kalten

Januarnacht war es zu einer Masse von Krystallen erstarrt. Diese wurden abgesaugt, gepresst und schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden prachtvolle, weisse Prismen erhalten, welche bei 51—52° schmolzen und bei 253° constant siedeten. Mit Kali- oder Natronlauge in Berührung gebracht, bildeten sie schön krystallinische Salze, welche sich an der Luft nicht mehr schwärzten. Der Analyse unterworfen, gab die krystallisirte Substanz Zahlen, welche der Formel

$$C_8 H_{10} O_3$$

entsprechen. Mit diesem Ausdruck stimmt auch das Gasvolumgewicht, welches bei der Siedetemperatur des Anilins in der Barometerleere genommen wurde. So ergab sich die Zahl 77.6; das berechnete Gasvolumgewicht ist 77.

Concentrirte Salzsäure zerlegt das krystallisirte Product schon bei der Temperatur des siedenden Wassers. Nach zwölf Stunden entwichen beim Oeffnen des geschlossenen Rohres reichliche Mengen von Chlormethyl, und beim Eindampfen des braunen Rückstandes schossen schöne prismatische Krystalle an, welche zunächst aus Wasser und schliesslich aus siedendem Benzol, in dem sie nicht eben reichlich löslich sind, umkrystallisirt wurden. So gewann man schöne weisse Nadeln, deren Analyse zu der Formel

$$C_6 H_6 O_3$$

führte. Dies ist aber die Formel der Pyrogallussäure, und mit den Eigenschaften der letzteren stimmen auch diejenigen des aus dem Buchenholztheeröl abstammenden Körpers vollkommen überein. Um sicher zu gehen, wurde noch das mit der Pyrogallussäure isomere Phloroglucin dargestellt und mit dem durch Entmethylirung gewonnenen Körper verglichen. Sie zeigen Unterschiede, die nicht grösser gedacht werden können.

Angesichts dieser Resultate lässt sich nicht bezweifeln, dass in dem bei 51—52° schmelzbaren Körper, aus welchem die Pyrogallussäure durch Entmethylirung entstanden war, der Dimethyläther der Pyrogallussäure vorliegt:

$$C_8 H_{10} O_3 = C_6 H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$$

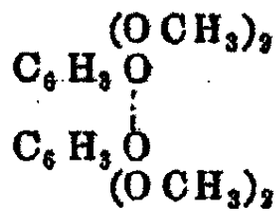
Mit dieser Erkenntniss war aber auch die Frage, zu deren Beantwortung die beschriebenen Versuche ursprünglich unternommen worden waren, in befriedigender Weise gelöst.

Aus den Spaltungsproducten des Cedrirets oder Cörulignons, welche Hr. Liebermann mit so schönem Erfolge studirt hat, weiss man, dass dieser Körper ein Derivat des Diphenyls ist, ein Diphenyl, welches sechs Hydroxylgruppen aufgenommen hat, von denen vier methylirt sind und zwei unter Wasserstoffverlust das für die Chinone

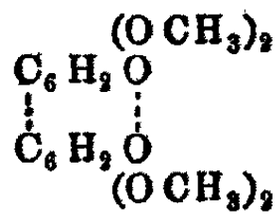
charakteristische Paar von Sauerstoffatomen zurückgelassen haben. Bei dem Uebergang des pyrogallussauren Dimethyläthers in Cedriret werden aus 2 Mol. des letzteren unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff 2 Mol. Wasser abgespalten.

$$2C_8H_{10}O_3 + 2O = C_{16}H_{16}O_6 + 2H_2O.$$

Was nun den Mechanismus dieser Umbildung anlangt, so kann man sich denken, dass zunächst, in einer ersten Phase der Reaction, die beiden Wasserstoffatome der unveränderten Hydroxylgruppen oxydirt werden, so dass die Fragmente der Dimethyläthermolecule mit ihren Sauerstoffatomen aneinanderhaften, indem ein Körper



zu Stande kommt, und dass sich endlich, in einer zweiten Phase, zwei weitere Wasserstoffatome, diesmal aus dem Benzolkern, durch Oxydation entfernen, wodurch eine Bindung auch zwischen den Kohlenstoffatomen der Benzolkerne vermittelt wird.



Es sei aber gleich bemerkt, dass das hier angedeutete intermediäre Product vor der Hand nur der Speculation angehört.

Die Umbildung des pyrogallussauren Dimethyläthers in Cedriret lässt sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel bewerkstelligen. Am schönsten gelingt der Versuch durch Behandlung einer Lösung des Aethers in Eisessig mit Kaliumbichromat. Die Mischung erwärmt sich, und schon nach einigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit schönen Nadeln, welche im durchfallenden Lichte dunkelrothbraun erscheinen, das auffallende Licht prachtvoll stahlblau reflectiren. Sehr bequem lässt sich die Oxydation ausführen, wenn man den Dimethyläther in Natronlauge löst, die Lösung mit einem Ueberschusse von Kaliumbichromat mischt und die zum Sieden erhitzte Mischung mit Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit gesteht alsdann zu einer rothbraunen Masse verfilzter Nadeln. Aber auch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure und selbst Eisenchlorid sowie rothes Blutlaugensalz bewirken die Umbildung. Der Sauerstoff der Luft übt weder auf die wässerige, noch auch auf die alkalische Lösung des Aethers irgend welchen Einfluss, und selbst ein ozonbeladener Luftstrom, wie er mit Hülfe der Siemens'schen Röhre erhalten wird, lässt die Lösung des Aethers völlig unverändert.

Ein quantitativer Versuch ist mit Eisenchlorid ausgeführt worden. Da das Cedriret so gut wie unlöslich in Wasser ist, so wurde die wässerige Lösung des Dimethyläthers einfach mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid zum Sieden erhitzt und das ausgeschiedene Cedriret nach dem Erkalten abfiltrirt und gewogen. Die Ausbeute betrug 97.2 pCt. des angewendeten Aethers, während im Sinne der oben gegebenen Gleichung 98.7 pCt. hätten erhalten werden sollen.

Noch blieb zu versuchen, auch von der Pyrogallussäure ausgehend zu dem Cedriret zu gelangen. Zu dem Ende war die Pyrogallussäure zu ätherificiren. Versuche über die Aethyläther der Pyrogallussäure liegen bereits vor. Dieselben sind von Hrn. R. Benedikt [1]) angestellt worden.

Die Methyläther hat man bis jetzt nicht untersucht. Ihre Darstellung ist nicht ganz leicht. Da es für den vorliegenden Zweck zunächst von besonderem Interesse war, den Dimethyläther zu gewinnen, so wurde eine Mischung von 1 Mol. Pyrogallussäure, 2 Mol. Kaliumhydroxyd und 2 Mol. Jodmethyl in absolutem Methylalkohol gelöst und die Mischung 4—5 Stunden einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt. Die Flüssigkeit, welche reichliche Mengen von Jodkalium enthält, wurde alsdann zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand mit Säure versetzt gab an Aether ein dunkelbraunes Oel ab, welches bei der Behandlung mit Eisessig und Kaliumbichromat bereits unzweideutig Cedriret lieferte. Zur Reinigung wurde das rohe Oel in Natronlauge gelöst und die nahezu schwarze Lösung auf dem Wasserbade mehrmals zur Trockene verdampft. Aether nimmt aus der so behandelten Substanz nach dem Ansäuren die Dimethylverbindung schon wesentlich gereinigt auf; sie hat genau den Geruch der aus dem Buchenholztheeröle gewonnenen und setzt auch, obwohl immer noch braun gefärbt, nach einiger Zeit farblose Krystalle ab. In eisessigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat versetzt, geht der gereinigte Dimethyläther augenblicklich in die stahlblau schillernden Nadeln von Cedriret über, welche sich in Schwefelsäurehydrat mit kornblumenblauer Farbe lösen.

Die in der vorliegenden Skizze verzeichneten Ergebnisse laden nach verschiedenen Richtungen zu weiteren Versuchen ein. Zunächst scheint es von Interesse, zu erfahren, ob der Diäthyläther der Pyrogallussäure ein äthylirtes Cedriret liefern wird. Dann aber verdienen auch die Oxydationsproducte der primären Aether der Pyrogallussäure untersucht zu werden. Endlich wird sich die Aufmerksamkeit der Forscher auch dem von Aimé Girard [2]) entdeckten, später von Hrn. Wichelhaus [3]) studirten Oxydationsproduct der Pyrogallussäure selbst

[1]) R. Benedikt, diese Berichte IX, 125.
[2]) Aimé Girard, diese Berichte II, 502.
[3]) Wichelhaus, diese Berichte V, 848.

wieder zulenken. Ich habe bereits in der angedeuteten Richtung gearbeitet, verschiebe aber die Veröffentlichung des Beobachteten, bis sich meine Erfahrungen mehr werden abgerundet haben.

Ich muss jedoch, ehe ich diese Mittheilung schliesse, noch einer bemerkenswerthen Modification gedenken, welche die Oxydation des pyrogallussauren Dimethyläthers zeigt, wenn man in die noch intacte Hydroxylgruppe desselben Atomcomplexe einführt. Digerirt man den Aether mehrere Stunden bei 100° mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine zähe Acetverbindung, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden ist. Ich bin daher nicht im Stande, die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung anzugeben; aber man ist wohl von der Wahrheit nicht sehr entfernt, wenn man sie als

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OC_2H_3O\end{cases}$$

anspricht. Die gelinderen Oxydationsmittel, welche den Dimethyläther selbst mit solcher Leichtigkeit oxydiren, sind auf diese Acetverbindung ohne Einfluss. Erst wenn man zu der Mischung desselben mit Eisessig und Kaliumbichromat verdünnte Schwefelsäure zufügt, erfolgt die Oxydation des Körpers, aber es bildet sich in diesem Falle keine Spur von Cedriret, sondern es scheidet sich aus der Flüssigkeit dasselbe gelbe Chinon aus, welches — wie bereits oben bemerkt worden ist — aus dem Dimethyläther der Propylpyrogallussäure entsteht. Das Chinon wurde mit Hülfe der charakteristisch carmoisinrothen Farbe, welche es der concentrirten Schwefelsäure ertheilt, und durch Ueberführung in das farblose Hydrochinon vom Schmelzpunkt 160° identificirt. Versetzt man andererseits die Lösung der Acetverbindung in Eisessig nach der Zufügung von Kaliumbichromat mit concentrirter Schwefelsäure, so erscheinen alsbald wieder Cedriretkrystalle, offenbar weil die starke Säure die Acetverbindung zerstört und den Dimethyläther zurückbildet.

Diese Versuche werfen einerseits ein willkommenes Streiflicht auf die Bildung des Cedrirets, andererseits bestätigen sie in ungezwungener Weise die Ansicht, welche oben über die Natur des gelben Chinons ausgesprochen worden ist. Die Abwesenheit einer unveränderten Hydroxylgruppe in der Acetverbindung schliesst die Nothwendigkeit einer Condensation aus; es ist kein zwingender Grund mehr vorhanden, welcher die Verschmelzung zweier Molecule

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OC_2H_3O\end{cases}$$

bedingen könnte. Die beiden Sauerstoffatome wirken nicht mehr, wie bei der Cedriretbildung, auf 2 Mol. der zu oxydirenden Verbindung,

sondern nur noch auf 1 Mol., indem sich Essigsäure und dimethoxylirtes Chinon bildet,

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OC_2H_3O\end{cases} + 2O = C_6H_2\begin{cases}OCH_3O\\OCH_3O\end{cases} + C_2H_3O.OH.$$

Bereits oben ist erwähnt worden, dass ausser dem pyrogallussauren und dem propylpyrogallussauren Dimethyläther andere ähnliche Producte in dem sauren Theile des hochsiedenden Buchenholztheeröls auftreten. Ueber diese, sowie über mehrere andere Stoffe, welche im Laufe der Untersuchung aus dem Theeröle isolirt worden sind, hoffe ich der Gesellschaft in einer späteren Note zu berichten.

---

78. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der geschwefelten Amide.

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

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich in der Gesellschaft [1]) eine Notiz über den Thioformanilid mitgetheilt, welches durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Isocyanphenyl erhalten wurde

$$CNC_6H_5 + H_2S = C_6H_5.CHS.HN.$$

Nach demselben Verfahren lassen sich die übrigen substituirten Thioformamide gewinnen. Ich habe eine Reihe dieser Körper und zumal die Toluyl- und Naphtylverbindung dargestellt und verfolge, wie ich damals bereits andeutete, das Studium dieser Verbindungen. Bei diesen Versuchen handelte es sich um eine bequeme Darstellungsweise; eine solche ist die Erzeugung aus den Isonitrilen nicht, denn, wenn man auch von dem widerlichen Geruch absehen will, so liefert diese Methode etwa nur 10—12 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Bald nach Veröffentlichung meiner Notiz über das Thioformanilid hat Hr. Bernthsen [2]) gezeigt, dass man denselben Körper durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Methenyldiphenyldiamin darstellen kann, welches ich vor vielen Jahren bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf das Anilin entdeckte [3]) und später durch die Behandlung des ameisensauren Anilins mit wasserentziehenden Mitteln in grösserer Menge gewonnen habe [4]). Man erhält zwar auf dem letztgenannten Wege recht erhebliche Quantitäten dieser Base, allein in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Methenyldiphenyldiamins, welches in saurer Lösung alsbald in Anilin und Ameisensäure zerfällt, lässt die Ausbeute doch noch vieles zu wün-

---

[1]) Hofmann, Diese Berichte X, 1095.
[2]) Bernthsen, Diese Berichte X, 1241.
[3]) Hofmann, Lond. Roy. Soc. Proc. IX, 229.
[4]) Hofmann, Monatsber. d. Berl. Akad. 1865, 658.

schen übrig, und da die Methenylverbindung der Theorie nach nicht mehr als etwa 70 pCt. ihres Gewichtes an Thioformanilid liefern kann, so habe ich mich bestrebt, andere Methoden aufzufinden, diese und ähnliche Schwefelverbindungen darzustellen.

Zu dem Ende wurde versucht die Thioverbindung durch die Behandlung des Formanilids, welches in dem Laboratorium der Kahlbaum'schen Fabrik von vollendeter Reinheit im Grossen dargestellt wird, mit Schwefelwasserstoff zu bereiten; jedoch ohne Erfolg. Die Umbildung gelingt aber schnell und leicht durch gelindes Erwärmen von Formanilid mit Schwefelphosphor. Man braucht die beiden Substanzen nur zusammenzureiben und die Mischung in einer Schale fünf bis zehn Minuten lang auf ein Wasserbad zu setzen, um alsbald an dem Geruch und Geschmack der entwickelten Dämpfe die Bildung des Thioformanilids zu erkennen. Man zerreibt nunmehr das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge, filtrirt und versetzt die klare Lösung sofort mit einem Ueberschuss von Salzsäure. Augenblicklich scheidet sich das Thioformanilid in schönen weissen Krystallen aus, welche nur noch mit Wasser gewaschen zu werden brauchen. In den meisten Fällen ist es nicht mehr nöthig, das Rohproduct noch einmal umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Thioformanilids ist genau übereinstimmend mit demjenigen des aus Isocyanphenyl dargestellten. Wenn man das Formanilid und den Schwefelphosphor in dem Verhältniss von 5 Thl. zu 3 Thl. mischt, so gelingt es bei Anwendung von 5—10 Gr., nach einiger Uebung bis zu 60 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erhalten.

Es ist gar nicht einmal nöthig das Formanilid erst darzustellen. Ameisensaures Anilin und Schwefelphosphor liefern auch schon Thioformanild; indessen ist in diesem Fall die Ausbeute entschieden geringer.

Die Methode ist sicherlich in vielen anderen Fällen anwendbar, möglicher Weise ganz allgemein für die Ueberführung der Amide in die entsprechenden Thioverbindungen.

Hr. W. Simpson, von dem ich auch bei diesen Versuchen, wie bei den früheren über Thioformanilid, mit grossem Eifer unterstützt worden bin, hat auf diese Weise das Thioacetanilid dargestellt, welches noch jüngst erst Hr. Leo[1]) durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid und Behandlung des Productes mit Schwefelwasserstoff erhalten hat. Die Reaction zwischen Acetanilid und Schwefelphosphor verläuft sehr einfach. Eine Mischung beider Substanzen wird eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt und alsdann mit siedendem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten setzt sich der Körper in prachtvollen, gelblichen Nadeln ab, welche den von Hrn. Leo angegebenen Schmelzpunkt (75°) besitzen.

[1]) Leo, diese Berichte X, 2133.

Und nicht nur die substituirten Amide lassen sich auf diesem Wege schwefeln. Acetamid liefert auf diese Weise die Sulfoverbindung

$$C_2 H_3 S . H_2 N,$$

welche Hr. Bernthsen[1]) bereits nach dem Verfahren von Cahours (Behandlung des Nitrils mit Schwefelammonium) gewonnen hat. Bei der Darstellung des Thioacetamids mittelst Schwefelphosphors bedient man sich mit Vortheil des Aethers, in welchem der Schwefelkörper leicht löslich ist, während sich das normale Acetamid kaum darin auflöst. Aus Wasser krystallisirt das so gewonnene Thioacetamid in schönen, grossen Tafeln, welche auch in Alkohol löslich sind. Die so dargestellte Schwefelverbindung zeigt den Schmelzpunkt 108°, welcher auch für das aus Acetonitril gewonnene beobachtet worden ist. Das Thioacetamid ist äusserst leicht veränderlich, Säuren sowohl als Basen zerlegen es in Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff; Platinchlorid liefert damit einen dicken, gelben Niederschlag, welcher anfangs für eine Platinverbindung des Thiokörpers gehalten wurde, sich aber bei der Analyse als reiner Platinsalmiak erwies. Bei der Darstellung des Thioacetamids muss man daher auch vermeiden, zu stark und zu lange zu erhitzen, sonst erhält man, wie dies bereits von L. Henry[2]) gezeigt worden ist, nur Schwefelwasserstoff und Acetonitril.

Es versteht sich von selbst, dass ich die Gelegenheit nicht versäumt habe, mit Hülfe des Schwefelphosphors die Darstellung des lange gesuchten Thioformamids anzustreben. Behandelt man eine Mischung von 2 Th. Formamid mit 1 Thl. Schwefelphosphor, welche man, da sie sich stark erwärmt, kühlen muss, mit wasserfreiem Aether, so nimmt derselbe eine höchst bitter schmeckende Substanz auf, welche nach dem Verdunsten des Aethers als ein gelbes Oel von unangenehmem Geruch zurückbleibt. Bleisalze liefern damit einen weissen Niederschlag, welcher bei Zusatz von Alkali schwarz wird. Mit Säuren behandelt, entwickelt dieses Oel Schwefelwasserstoff und Ameisensäure; Alkalien entbinden aus demselben Ammoniak. Hier liegt offenbar das Thioformamid vor, über welches ich der Gesellschaft in einer späteren Sitzung weiteren Bericht zu erstatten hoffe.

---

[1]) Bernthsen, diese Berichte X, 98.

[2]) Henry, diese Berichte II, 305 u. 494.

Correspondenzen.

79. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Dingler's Journal (Bd. 227, 1 und 2) befindet sich eine von Hrn. W. Köhler gelieferte Darlegung des augenblicklichen Standes unseres Wissens über schlagende Wetter in Steinkohlengruben, nach den Arbeiten von Scott u. Galloway, Soulary u. Habets. Explosive Wetter entstehen, wenn das aus der Kohle sich entwickelnde Grubengas mit Luft in dem Verhältnisse von 1:6 bis 1:14 sich mischt, und die Explosion ist am heftigsten, wenn das Mischungsverhältniss 1:8 ist. Allein der in der Grubenatmosphäre suspendirte Kohlenstaub macht noch Gasgemenge explosiv, die obige Verhältnisse weit übersteigen. Denn während bei der Mischung von 1:60 die Gegenwart des Kohlenwasserstoffgases durch die Sicherheitslampen nicht mehr erkannt wird, bewirken Kohlenstaubtheilchen noch eine Explosion bei dem Verhältniss von 1:112.

Da das Grubengas leichter als Luft ist (0.56) wird es nach oben steigen und in um so grösserer Menge in den oberen Räumen der Kohlengruben sich ansammeln, je langsamer die Diffusion mit der Luft vor sich geht, also namentlich in den vom Wetterzug nicht berührten, durch den Abbau geschaffenen und mit Bergeversatz gefüllten Räumen. Diese Räume, welche meist nach oben zu in keiner Verbindung mit der Oberfläche stehen, werden allmählig sich mit Grubengas anfüllen und wenn dann durch plötzliches Sinken des Barometers eine Druckverminderung, oder durch Steigen der Temperatur eine Ausdehnung eintritt, muss ein Theil des sich ausdehnenden Gases in die Grubenräume zurückfliessen und kann dann zu explosiven Mischungen Veranlassung geben. So z. B. fielen im Jahre 1871 von 207 Explosionen 113 mit dem Sinken des Barometers, 39 mit dem Steigen der Temperatur zusammen. Zur Verhinderung oder vielmehr Beschränkung der Explosionen wird vorgeschlagen: 1) eine kräftige, wenn nöthig künstliche Ventilation, deren Stärke nach dem Barometer- und Thermometerstande gesteigert werden kann; 2) hinreichender Feuchtigkeitsgehalt der Luft, um den Einfluss des Kohlenstaubes unschädlich zu machen; 3) nach Soulary's Vorschlag, Ableiten des Gases aus den alten Bauen, ohne dasselbe mit der abziehenden Ventilationsluft diffundiren zu lassen; 4) gute Sicherheitslampen.

Hr. K. Lissenko beschreibt daselbst die Gewinnung und Eigenschaften des russischen Petroleums. Im Kaukasus, namentlich in der Umgegend der Stadt Baku, wird aus Brunnen, die 90—120 M. tief

sind, das Petroleum gefördert, welches ein spec. Gew. von 0.820 besitzt (das amerikanische hat nur das spec. Gew. 0.800) und bei der Destillation etwa 33—35 pCt. Leuchtöle und 60—65 pCt. Rückstände liefert. Diese letzteren finden als Heizmaterial bei den Dampfboten auf dem Kaspischen Meere Verwendung. Die Leuchtöle brennen trotz ihrer wasserhellen Farbe nicht mit weisser, sondern mit rother, russender Flamme. Sorgfältig und unter völlig gleichen Bedingungen ausgeführte fractionirte Destillationen mit verschiedenen Sorten kaukasischen und einer Sorte amerikanischen Rohpetroleums ergaben, dass vom kaukasischen Oele sowohl bis 200° als bis 280° mehr überdestillirt als vom amerikanischen und dass das spec. Gew. der einzelnen Fractionen ebenfalls grösser ist bei dem kaukasischen Oel wie bei dem amerikanischen. Hr. Lissenko hat nun gefunden, dass man in gewöhnlichen Petroleumlampen mit Rundbrenner durch Verringerung der Höhe des Einkniffs der Glascylinder auch beim russischen Petroleum eine weisse Flamme erhält und er selbst brennt in Argandlampen, deren Cylinder zwischen dem Einkniff und dem Rande des Brenners einen Abstand von 2—4 Mm. besitzen, Schmierpetrolöl vom spec. Gew. 0.887. Endlich giebt Hr. Lissenko an, dass beim Durchleiten des Kaukasischen Petroleums durch mit Kohlen gefüllte glühende Röhren ein Theer entsteht, welcher sehr reich ist an Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Hr. Recknagel beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des spec. Gew. des Leuchtgases, welcher auf dem Princip beruht, dass bei zwei gleich hohen und unter gleichem Druck befindlichen Gassäulen, welche unten durch eine Sperrflüssigkeit von einander getrennt sind, die Sperrflüssigkeit in beiden Schenkeln nicht gleich hoch steht, sondern auf der Seite des leichteren Gases um so viel höher, dass der Druckunterschied der beiden Gassäulen dem Druck der gehobenen Flüssigkeitssäulen gleich ist. Der Apparat selbst ist abgebildet und die Methode der Messungen auseinandergesetzt.

Ferner ist daselbst „die Gerbung mit Eisenoxydsalzen als Ersatzmittel für die Lohgerberei“ beschrieben, worüber Hr. Knapp in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 13. November v. J. einen interessanten Vortrag gehalten, jedoch nicht in den Berichten veröffentlicht hat. Nach Hrn. Knapp's Forschungen ist das Wesen der Gerberei eine Aeusserung der Flächenanziehung, also eine rein physikalische Erscheinung und fällt im Princip mit dem Wesen der Färberei zusammen. Das feuchte Hautgewebe fällt in kurzer Zeit der Fäulniss anheim, indem die Fasern sich allmälig in eine gallertartige im Wasser zergehende Masse umwandeln. Ebenso bildet es in trockenem Zustande eine durchscheinende, steife Masse, weil die Fasern wegen ihrer ausserordentlichen Klebekraft während des Trocknens sich dicht und unlösbar aneinander heften. Die Gerbung hat daher

den doppelten Zweck, sowohl das Zusammenkleben der Fasern durch Umgeben derselben mit einem fremden Stoff aufzuheben (Lohgerberei) oder wenigstens auf einen geringen Grad zu reduciren (Weissgerberei), als auch durch diese Umgebung der Fasern mit einer Schicht unlöslichen Materials dieselben vor der Berührung mit Wasser und demgemäss vor Fäulniss zu schützen. Durch das Gerben der Haut mit Tannin werden beide mittelst der Flächenanziehung unlöslich und dadurch der Verwesung unzugänglich gemacht.

Für ein Gerbemittel sind nun eine Reihe von Bedingungen nothwendig, die dasselbe um so geeigneter machen, in je höherem Grade es alle erfüllt. Das Mittel muss in Wasser leicht löslich sein, von demselben jedoch wieder leicht abgegeben werden können, es muss vollkommen amorph sein, den Gesetzen der Diffusion möglichst entsprechen und endlich der Flächenanziehung der Hautfaser möglichst zu folgen geneigt sein. Dass es chemisch indifferent gegen Hautfaser sein muss, versteht sich von selbst.

Allen diesen Bedingungen entspricht neben dem Tannin am meisten ein zweifach basisches Eisenoxydsulfat, welches in der Weise hergestellt wird, dass eine kochende Eisenvitriollösung mit einer zur vollständigen Oxydation genügenden Menge Salpetersäure versetzt und zu der jetzt Eisenoxyd haltigen Lösung wieder $FeSO_4$ hinzugefügt wird, bis die abermals auftretende Gasentwickelung aufgehört hat. Es resultirt eine gelbrothe, syrupartige Lösung, welche zu einem klaren, durchsichtigen Firniss eintrocknet. Das Salz ist in fast allen Verhältnissen in Wasser löslich, ist haltbar, wird vom Wasser leicht abgegeben, diffundirt leicht, ist gegen Hautfaser chemisch indifferent, besitzt starke, physikalische Verwandtschaft zu derselben und wird von ihr ungemein rasch und reichlich aufgenommen. Mit diesem Salze lässt sich die stärkste Wildhaut in dreimal 24 Stunden gar machen (das deutsche Verfahren dauert bekanntlich 18 Monate).

Hr. E. Geissler giebt eine Methode zur Bestimmung der Säure in Oelen an, die auf Titrirung mit alkoholischer Kalilauge beruht, nachdem das Oel mit der 2 bis 3fachen Menge Aether verdünnt ist, und benutzt als Indicator einen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung. Die Flüssigkeit wird bekanntlich durch den geringsten Ueberschuss von Alkali roth gefärbt.

Hr. G. C. Wittstein theilt mit, dass die aus Kartoffelstärkemehl erzeugte Sago, um sie der ostindischen ähnlich zu machen, mit Eisenoxyd gefärbt wird.

Hr. H. Bunte giebt eine Zeichnung und Beschreibung einer Gasbürette zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Gasgemengen, welche sich von der von Winkler eingeführten dadurch unterscheidet, dass die zur Absorption der einzelnen Gasgemengtheile verwendeten Reagentien ohne Gasverlust sich aus derselben entfernen

lassen und dass das Gas vor und nach der Absorption leicht unter gleiche Druckverhältnisse gebracht werden kann.

Ferner ist daselbst das kleine, neuerdings bekannt gewordene Instrument, Aleurometer oder Kleberprüfer genannt, welches zur Prüfung des Mehls dient, insofern die Qualität und Elasticität des Klebers dabei in Betracht kommt, abgebildet und beschrieben.

Von Hrn. M. Glasenapp wird ein Vorschlag zur Verwendung von gebranntem Dolomit für Abgüsse statt des Gypses gemacht. Hr. Glasenapp benutzte zu seinen Versuchen livländischen Dolomit, welcher bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure gebrannt, dann zu feinem Pulver zermahlen und mit Wasser zum Brei angerührt wurde. Bei dem Verhältniss 100 Dolomit auf 70 Wasser stieg beim Mischen die Temperatur von 15° auf 75°. Die Güsse können nicht sofort aus der Form entfernt werden, sondern erst, wenn das überschüssige Wasser verdunstet ist, darauf erhärten sie an der Luft allmählig durch Kohlensäure-Anziehung sehr stark. Ein Rissigwerden der Masse konnte nicht beobachtet werden.

Derselbe giebt ferner eine Vorschrift zur Herstellung einer schwarzen Oelfarbe zum Anstrich, deren Pigment Schwefelblei, durch Kochen von Leinölfirniss mit Schwefel und Glätte erzeugt, ist.

Endlich macht derselbe auf die Bildung von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia in gebrauchter Laming'scher Masse aufmerksam. In einem Keller der Rigaer Gasanstalt, über welchem eine Schicht gebrauchter Laming'scher Masse ausgebreitet war, hatte sich von der Decke herabhängend eine grosse Menge Stalaktiten gebildet, welche lediglich aus $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ bestanden.

Im Archiv der Pharmacie (Jan. 1878) beschreibt Hr. R. Godeffroy einige Cäsium- und Rubidiumverbindungen. Das Cäsium-Palladiumchlorür hat die Zusammensetzung $PdCl_2 . 2CsCl$. Mit Manganchlorür bildet Chlorcäsium drei Doppelsalze, 1) $MnCl_2 . 2CsCl$, entsteht als Niederschlag beim Vermischen beider Salzlösungen; 2) das Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten das Salz $2(MnCl_2 . 2CsCl) + 5H_2O$ und endlich giebt 3) das Salz 1 nach dem Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung $MnCl_2 . 2CsCl + 3H_2O$. Die dem letzteren Salz entsprechende Verbindung giebt $MnCl_2$ mit $RbCl$, $MnCl_2 . 2RbCl + 3H_2O$. Mit $CdCl_2$ bildet $RbCl$ drei Doppelsalze 1) $CdCl_2 . 2RbCl$; 2) $CdCl_2 . RbCl + \frac{1}{2}H_2O$, in seidenglänzenden Nadeln anschiessend, wenn $CdCl_2$ im Ueberschuss angewendet wird, 3) $CdCl . RbCl + \frac{1}{4}H_2O$, aus der Mutterlauge in grossen Prismen krystallisirend. Mit $HgCl_2$ giebt $RbCl$ folgende Salze. 1) $HgCl_2 . 2RbCl$. Durch Lösen dieses Salzes in H_2O und Verdunstenlassen der Lösung, 2) $HgCl_2 . 2RbCl + 2H_2O$. Beim Eindampfen gleicher Gewichtstheile $HgCl_2$, $RbCl$ entsteht, 3) $2HgCl_2$ $RbCl$ als dichter krystallinischer Brei. Aus diesem endlich durch

Erhitzen auf 150°, 4) $HgCl_2$, RbCl. Mit $AuCl_3$ erhielt Hr. Godeffroy $AuCl_3 . RbCl$ und $AuCl_3 . CsCl$.

Hr. F. A. Flückiger hat aus dem Gurjunbalsam ein indifferentes Harz in krystallisirter Form isolirt, welches die Zusammensetzung $C_{28}H_{46}O_2$ besass.

In den Annal. d. Physik u. Chemie (Bd. III, 1) beschreiben die HH. J. J. Mackenzie und E. L. Nichols Beobachtungen über die Volumvermehrung der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen. Sie haben vorläufig nur die Absorption der Kohlensäure durch Wasser studirt und die Volumzunahme in eigens construirten und beschriebenen Apparaten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus ihren Versuchen leiten sie das Gesetz ab: Die Ausdehnung der absorbirenden Flüssigkeit ist direct proportional der absorbirten Gasmenge.

---

80. H. Schiff, aus Turin, 10. Februar 1878.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Reduction des Kaliumchlorats theilt D. Tommasi (Istituto lombardo [2] Vol. X) noch mit, dass auch in den verdünnten wässerigen Lösungen der Chlorate von Kupfer, Blei, Natrium und Barium durch Natriumamalgam keine Reduction zu Chlorür erfolge. Eine vollständige Reduction der Chlorsäure wird dagegen durch Zink und Schwefelsäure bewirkt; durch Zink allein nur eine theilweise. Beim Kupferchlorat wächst die durch Zink allein reducirte Menge von Chlorsäure mit Zunahme der Temperatur oder auch, wenn man der Lösung Kupfersulfat zufügt, wo dann durch die Zersetzung des Sulfats Wärme frei wird. In den Lösungen von Kupferchlorat wird auch durch Cadmium, Aluminium und Eisen eine theilweise Reduction bewirkt. Aluminium wirkt auch reducirend auf Bleichlorat, während Cadmium und Eisen auf dasselbe ohne Wirkung sind. Quecksilberchlorat wird weder durch Zink oder Natriumamalgam, noch durch Zinn, Aluminium oder Kupfer zu Chlorid reducirt. Auch auf Lösungen von Chlorsäure wirkt Natriumamalgam nicht reducirend, aber durch Zink und Schwefelsäure wird sie vollständig reducirt. Mit Zink allein betrug der reducirte Antheil nach hundertstündiger Einwirkung etwa 14 pCt. Nach sechsstündiger Einwirkung von Aluminium auf Lösungen von Chlorsäure enthielt das Filtrat nur eine Spur von Chlorür. Bei den Lösungen des Kupferchlorats ist der Grad der Verdünnung ohne Einfluss auf die Menge der durch Zink zu reducirenden Chlorsäure.

T. Brugnatelli (Gazz. chim. p. 16) empfiehlt seitlich tubulirte Kolben zur raschen Verdampfung von grösseren Flüssigkeitsmengen. Der durch den Tubulus eintretende Luftstrom bewirkt zwar eine Ab-

kühlung der Flüssigkeit bis unterhalb des Siedepunkts, da aber die sich entbindenden Dämpfe beständig durch den Luftstrom fortgeführt werden, so wird die Verdampfung beträchtlich begünstigt. Bei gleicher Wärmequelle und in derselben Zeit und aus demselben Kolben konnte bei offener Tubulatur etwa 30 pCt. mehr Wasser verdampft werden als bei geschlossener. Bei zwei diametral gegenüber stehenden Tubulaturen wurde etwa 50 pCt. Wasser mehr verdampft. Die Kolben sind durch eine Zuflussvorrichtung beständig bis in die Nähe der Tubuli gefüllt zu erhalten.

P. Froda (Gazz. chim. p. 9) setzt verdünnten Lösungen von käuflichem Tannin, von Salicin und von Amygdalin grössere Mengen von Glycose und etwas Hefe zu und findet, dass ein Theil der Glycose abgegohren werden kann. Da nun in Tanninlösung eben so wenig durch Hefe Gährung eintrete, wie in Lösungen von Salicin und Amygdalin und da diese Letzteren unzweifelhaft Glycoside sind, so glaubt der Autor sich zum Schlusse berechtigt (?), auch das Tannin müsse ein Glycosid sein. Er sucht dann den Nachweis zu liefern, dass in den aus diesen drei Körpern zu erhaltenden Gemischen ihrer Spaltungsprodukte durch Hefe Gährung eintrete. Die von ihm zu diesem Zwecke ausgeführten und beschriebenen Operationen mussten aber zu nahezu reinen Zuckerlösungen führen. — In einer Versuchsreihe wird Tannin mit Kali behandelt, dann mit Essigsäure übersättigt und mit Hefe versetzt. Wie zu erwarten, ist in diesem Falle keine Gährung eingetreten. In diesem Falle kann aber, nach Behandlung mit Kali und Essigsäure, die Digallussäure nicht mehr als Glycoseverbindung vorhanden sein und es ist von dem Verfasser, gegen seine Absicht, der Beweis geliefert worden, dass auch in einem Gemische von Digallussäure mit wenig Glycose, letztere nicht durch Hefe in Gährung versetzt wird. Allerdings nimmt der Verfasser an, Glycoside könnten sich schon bilden, wenn ihre Constituenten in wässeriger Lösung zusammenträfen, und in dieser Weise glaubt er sogar, die Zusammensetzung des Digallussäureglycosids, mittelst Ausgährung des überschüssig zugesetzten Zuckers, quantitativ feststellen zu können. Ein irgendwie folgerichtiger Schluss auf die Constitution des Tannins scheint aus den hier besprochenen Versuchen nicht gezogen werden zu können, aber trotz derselben hält es Ihr Correspondent immer noch für sehr wahrscheinlich, dass der in den Galläpfeln enthaltene unveränderte Gerbstoff aus einem sehr leicht zersetzbaren Digallussäureglycosid bestehe.

P. Froda giebt ferner an, bei fünfstündigem Kochen einer mit Arsensäure versetzten concentrirten weingeistigen Lösung von Gallussäure nicht Digallussäure, sondern eine krystallinische Substanz erhalten zu haben. Nach (unvollständiger!) Abscheidung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff, Concentration, Zusatz von (nicht

gereinigtem?) Aether und Eindampfen der Lösung erhält er einen amorphen Rückstand, aus welchem die Digallussäure nach einem früher von mir angegebenen Verfahren (Abscheidung durch Kochsalz etc.) leicht rein zu erhalten gewesen wäre. Statt dessen hat Froda den grössten Theil der Digallussäure gewissenhaft fortgereinigt und begnügt sich mit den weniger löslichen Nebenprodukten, welche er zuerst (Privatmittheilung) für ein arsenhaltiges Gallussäurederivat erklärte. „Der Beweis, dass es sich um ein chemisches Individuum handele, sei nicht weiter zu liefern, da die Substanz ja krystallinisch sei“ [1]).

Ueber die Borsäure- und Salmiak-Gewinnung auf der Insel Vulcano habe ich durch verschiedene Freunde Mittheilungen erhalten, zuletzt durch A. Cossa, welcher die Insel im letzten Oktober besuchte. Die Ausbeute an Borsäure beträgt nur 4000 Kgr. jährlich; die betreffenden technischen Notizen habe ich J. Post's Zeitschrift für chemische Industrie zugewiesen, aber einige mir von Cossa gegebene historische Notizen mögen hier eine Stelle finden, um so mehr als dieselben weder in die neueste Ausgabe von Gmelin-Kraut, noch in andere Handbücher übergegangen sind. Es scheint Cossa zweifelhaft, dass die Borsäure auf Vulcano, wie Dana angiebt, durch Dr. Holland entdeckt worden sei. Die erste sichere Nachricht befindet sich in einem am 31. Juli 1819 von Messina aus an Arago gerichteten Brief (Ann. phys. chim. [2] XI, p. 443), worin Lucas anzeigt, dass er in Gemeinschaft mit dem Apotheker Goacchino Arrosto aus Messina, Borsäure in den Salzkrusten entdeckt habe, welche die Innenwände des Kraters von Vulcano bekleiden. Dieselbe ist 1822 zuerst von Stromeyer analysirt worden (Poggendorf Vol. I.) und fand sich nur durch eine Spur Schwefel verunreinigt. Es war ferner die Borsäure von Vulcano, worin R. Warington Stickstoffbor auffand (Chemical Gazette 1854, pag. 417) und die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Hypothese lenkte, dass etwa das gleichzeitige

[1]) Der Verfasser hatte die Güte, mir ein Präparat seines Produkts zur Untersuchung zuzusenden. Aus der getrockneten Substanz konnte durch absoluten Aether Gallussäureäther und eine geringe Menge eines anderen Körpers (wahrscheinlich Pyrogallol) ausgezogen werden. Dem mit Aether behandelten Rückstand entzog Wasser viel Digallussäure und Arsensäure und es hinterblieb Gallussäure mit wenig Ellagsäure und etwas Schwefelarsen. Ausserdem war noch ein Körper von starkem Merkaptangeruch vorhanden. Die Ellagsäure wurde durch die Rothfärbung mit rother Salpetersäure und Wasser nachgewiesen. Der Gallussäureäther wurde durch Erwärmen mit Sodalösung in Ellagsäure umgewandelt und diese wie vorstehend erkannt. Die der Gallussäure beigemengte Spur von Ellagsäure ist wahrscheinlich beim Eintrocknen der Gallussäure in Gegenwart von Arsensäure entstanden. Der von Froda constant bei 210° gefundene Schmelzpunkt seiner „einheitlichen“ Substanz bezieht sich ohne Zweifel auf Gallussäure, da der Gallussäureäther wasserfrei bei 150° und die Gallussäure gegen 210° schmilzt. — Diese Resultate meiner Prüfung habe ich Hrn. Froda bereits im Oktober, drei Monate vor seiner Veröffentlichung, mittheilen lassen. H. S.

Auftreten von Borsäure und Ammoniaksalzen aus der Zersetzung von Stickstoffbor durch Wasserdampf hergeleitet werden könne.

Im hiesigen Laboratorium hat L. Balbiano die Untersuchungen über Chlorbuttersäure fortgesetzt. Wird Chlorbuttersäureäther durch die theoretisch erforderliche Menge von weingeistigem oder wässrigem Kalihydrat bei einer Temperatur von unterhalb 50°, oder auch durch Barytwasser zersetzt, so entsteht feste Crotonsäure vom Schmelzpunkt 71° neben einer geringen Menge von Oxybuttersäure. Zink- und Bariumsalz dieser Letzteren, mittelst der Carbonate dargestellt, sind sehr lösliche, zerfliessliche Verbindungen, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Das wenig lösliche Silbersalz krystallisirt in verfilzten, feinen Nadeln. Das Natronsalz kann aus absolutem Weingeist in farblosen Krystallkrusten erhalten werden. Wird das Natronsalz durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Aether behandelt, so hinterlässt der Aether beim Verdunsten eine in Wasser und Alkohol sehr lösliche, dickflüssige Masse, welche auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirt. Die entstandene Oxybuttersäure scheint identisch zu sein mit der Säure β, welche Wislicenus durch Hydrogenation der Acetylessigsäure und Markownikoff durch Verseifung des Cyanhydrins

$$CH_3 \cdots CH . OH \cdots CH_2 CN$$

erhielt und der als Ausgangspunkt dienende Chlorbuttersäureäther hätte hiernach die Constitution:

$$\beta\, CH_3 \cdots CH . Cl \cdots CH_2 \cdots CO_2 . C_2 H_5$$

und nicht diejenige

$$\alpha\, CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH Cl \cdots CO_2 . C_2 H_5$$

während die Formel

$$\gamma\, CH_2 Cl \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CO_2 . C_2 H_5$$

bereits durch die Umwandlung in feste Crotonsäure ausgeschlossen ist.

Für die Formel β spricht auch die Leichtigkeit, womit durch Alkalien und alkalische Erden Crotonsäure gebildet wird, sofern Wislicenus nachgewiesen hat, dass die β Oxybuttersäure schon bei 120° unter Wasserverlust in Crotonsäure übergeht.

Bei Einwirkung von überschüssigem weingeistigen Ammoniak auf Chlorbuttersäureäther erhielt Balbiano das Amid der β-Amidobuttersäure

$$CH_3 \cdots CH . NH_2 \cdots CH_2 \cdots CO . ONH_2,$$

welches als in orangefarbenen Tafeln krystallisirendes Chloroplatinat abgeschieden wurde. Letzteres ist kaum in Alkohol und Aether löslich, aber es kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Es soll daraus die β-Amidobuttersäure dargestellt werden. — Die Isochlorbuttersäure soll in ganz derselben Richtung hin untersucht werden. Tritt das Chlor etwa in die Gruppe CH der Isobuttersäure ein,

so kann die Bildung einer mit der Acetonsäure von Städeler und mit der Isooxybuttersäure von Markownikoff identischer Oxysäure erwartet werden, welche dann in ähnlicher Weise zu entsprechenden Amidosäure gelangen lassen wird.

---

81. R. Gerstl, aus London, den 13. Februar.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 7. d. M. hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Alkaloïde des *Aconitum ferox*“ von C. R. Alder Wright und A. P. Luff. Verfasser fanden, dass Pseudaconitin, die wirksame krystallinische Base vorgenannter Pflanze, in reinem Zustande durch die Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}$ ausgedrückt wird. Sie kann durch Berührung mit dünner Salzsäure leicht entwässert werden, wobei sie in Apopseudaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11}$ übergeht; aus diesem Grunde ist Vorsicht beim Ansäuern des Alkohols, der zum Ausziehen des Pseudaconitins aus den Wurzeln gebraucht wird, nöthig, weil sonst diese Base mehr oder weniger in Apopseudaconitin übergeführt wird. Die aus früheren Experimenten abgeleitete Formel $C_{36}H_{49}NO_{11}$ [1]) ist somit unrichtig; das in denselben benutzte Material war eine Mischung beider Basen. Pseudaconitin bildet ein gut krystallisirbares Nitrat; mit Aetzalkalien in alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt, zerfällt es in Dimethylprotocatechusäure und eine neue, von den Verfasser „Pseudaconin“ genannte Base

$$C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_6H_3\left\{\begin{matrix}O.CH_3\\O.CH_3\\CO.OH\end{matrix}\right. + C_{27}H_{41}NO_9.$$

Geht die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren bei 140° vor sich, so bildet sich durch Elimination von Wasser und darauffolgender Verseifung des entstandenen Apopseudaconitins, Apopseudaconin, $C_{27}H_{39}NO_8$, nach der Gleichung

$$C_{36}H_{47}NO_{11} + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{27}H_{39}NO_8.$$

Die Reactionen wurden quantitativ controllirt und die Säure wurde mit aus andern Quellen gewonnener Dimethylprotocatechusäure verglichen. Pseudaconitin verseift sich mit Mineralsäuren, doch nicht so gut wie mit Alkalien; mit organischen Säuren (Essig-, Weinsteinsäure) verseift es sich nicht, erleidet aber anderweitige Veränderungen.

Die Abkömmlinge, Pseudaconin und Apopseudaconin, sind nicht krystallisirbar, ebenso wenig sind es ihre Salze; ihre Lösungen in Wasser schmecken bitter, besitzen aber nicht die physiologischen Wirkungen der Aconitwurzel.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1466.

Pseudaconitin giebt mit Eisessig auf 100° erhitzt Acetyl-Apopseudaconitin

$$C_{36}H_{49}NO_{12} + C_2H_4O_2 = C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11} + 2H_2O.$$

Es ist dem Stammkörper ähnlich, krystallisirt leicht und bildet ein krystallinisches Nitrat und Goldchloridsalz.

Pseudaconitin schmilzt bei 104—105°, Apopseudaconitin bei 102—103°, Acetyl-Apopseudaconitin bei ungefähr 115°.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid ergiebt sich dasselbe Resultat wie bei der von Eisessig; mit Benzoësäureanhydrid behandelt, entsteht das Benzoylderivat

$$C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11}.$$

Aus ihren Untersuchungen leiten die Verfasser für die angeführten Basen die folgenden Structurformeln ab:

Pseudaconitin $C_{27}H_{37}NO_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ O.CO.C_6H_3(OCH_3)_2 \end{cases}$

Apopseudaconitin $C_{27}H_{37}NO_5 \begin{cases} O \\ OH \\ O.CO.C_6H_3(OCH_3)_2 \end{cases}$

Pseudaconin $C_{27}H_{37}NO_5 . (OH)_4$

Apopseudaconin $C_{27}H_{37}NO_5 \begin{cases} O \\ OH \\ OH \end{cases}$

u. s. w. u. s. w.

Im Gange befindliche Experimente deuten dahin, dass Aconitin, $C_{33}H_{43}NO_{12}$, aus *Aconitum Napellus*, Parallel-Abkömmlinge liefert.

Der im Droguenhandel unter der Bezeichnung Aconitin vorkommende Auszug aus *Aconitum ferox* enthält 60—80 pCt. Pseudaconitin und eine nicht unbedeutende Menge einer amorphen Base von niedrigerem Moleculargewicht als Pseudaconitin. Diese Bestandtheile entstehen wahrscheinlich während des Extractionsprocesses.

„Untersuchungen über die Einwirkung des Cu-Zn-Paares auf alkalische Oxysalze" von J. H. Gladstone und A. Tribe. Ich übersende diese Mittheilung in unabgekürzter Form.

„Tannin" von B. Paul u. C. T. Kingzett. Verfasser bestätigten die Angabe früherer Untersucher, dass die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Tannins niemals selbst nur annähernd gleiche Resultate geben. Verfasser bezweifeln die Richtigkeit der Ansicht, dass das Tannin der Galläpfel ein Glucosid sei, und geben ferner an, dass die Mimosarinde und Cutsch eine von der Gallsäure verschiedene Säure enthält.

„Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl" von E. Riley. Vergleichende Untersuchungen ergaben, dass die Magnesiamethode viel richtigere Resultate liefert als die Bestimmung mittelst Molybdän.

H. C. Jones gab eine einfache Art der Bestimmung von Siedepunkten an.

In der letzten Nummer der Chemical News findet sich eine kurze Notiz von R. Meldola über ein Diphenylaminderivat. Diphenylamin wird in der sechs- bis siebenfachen Menge Eisessig gelöst und in die kalt gehaltene Lösung mehrere Stunden lang N_2O_3-Gas geleitet; die sich ausscheidende gelbe, krystallinische Substanz wird von der Mutterlauge getrennt und nach vollständigem Auswaschen mit alkoholischer Aetznatronlösung gekocht; die entstandene tiefrothe Lösung wird in Wasser gegossen, worauf sich ein gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet. Dieser neue Körper löst sich in Benzol, Petroleum und Alkohol, und seine Lösungen färben Seide und Wolle mit prachtvoll gelber Farbe, die weder von Säuren noch Alkalien angegriffen wird.

Am 1. d. M. fand, unter Vorsitz Prof. Frankland's, die erste General-Versammlung des Institut of Chemistry of Great Britain and Ireland statt, eines vor wenigen Monaten hier gestifteten Vereins von Chemikern, der sich vorzugsweise die Aufgabe stellt, seinen Mitgliedern eine gewisse Standeswürde zu ertheilen. Mitglieder können nur anerkannte Chemiker werden, oder Personen, die sich einer vom Vereinsausschuss vorgeschriebenen Prüfung unterwerfen.

---

82. Bericht über Patente.

Um in der Ammoniak-Sodafabrikation, die beim Einleiten von Kohlensäure in die ammoniakalische Lauge eintretende Wärmeentwickelung zu vermeiden, comprimirt Hr. Verzyl in Löwen (Belg. P. v. 30. Dec. 1876) die Kohlensäure durch einen Druck von 3 Atmosphären. Die plötzliche Ausdehnung des Gases beim Einleiten verursacht Temperaturerniedrigung. (Die Einleitung der Kohlensäure unter Druck hat übrigens bereits Hr. Solvay eingeführt. Ref.)

Zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen verwerthet Hr. D. B. Hewitt in Manchester (Engl. P. No. 697, v. 20. Februar 1877) die Säurenatur der Kieselsäure. Die Mischung der Rückstände mit Kieselsäure wird in einem Ofen im Luftstrom erhitzt. Es bilden sich schweflige und Schwefelsäure neben Calciumsilicat.

Hr. J. Howison in Hurlet (Engl. P. No. 757, v. 24. Febr. 1877.) verbessert die Darstellung von Thonerdeverbindungen aus Thon-

schiefer dadurch, dass er während des Röstens des letzteren durch eine Röhre von aussen Luft in das Innere der Masse leitet, wodurch die Calcination regulirt werden kann. Das nachherige Auslaugen findet in Gefässen mit doppelten Wänden statt, in deren Mantel Dampf geleitet wird.

Während die Chlorkalkfabrikanten in der Regel die Temperatur bei dem Processe möglichst niedrig zu halten suchen, um die Absorption des Chlors durch den Kalk zu steigern, lässt sich Hr. Nich. Batson Cook in Irwin (Eng. P. N. 499, v. 6. Febr. 1877) die Anwendung von Dampfröhren patentiren, um den Chlorirungsraum zu erwärmen, oder ein Verfahren, das Chlor in bleiernen Röhren zu erwärmen.

Hr. Will. Drake zu Sheffield (Engl. P. No. 436, v. 5. Febr. 1877), setzt dem geschmolzenen Eisen oder überhaupt geschmolzenen Metallen zur Läuterung einer Mischung von 1 Gwthl. spanischem oder englischem Schwerspath, ¼ Gwthl. gepulverter Holzkohle und ¼ Gwthl. getrocknetem und gepulvertem Ochsenblut zu.

Ein Verfahren zur Zugutemachung der silberhaltigen Oxyde aus der Entsilberung des Werkbleis durch Zink ist Hrn. C. Schnabel in Lautenthal (D. P. No. 318, v. 7. Aug. 1877) patentirt worden. Der Zinkstaub, d. h. die Blei-Zinksilberlegirung, die schon von einem grossen Theil des Bleis befreit worden ist, wird durch Behandlung mit Wasserdampf in silberhaltiges Blei und in silberhaltige Blei- und Zinkoxyde geschieden. Die letzteren, deren Verarbeitung bisher nicht möglich war, werden nun folgendermaassen behandelt. Sie werden zunächst durch Sieben von noch unzersetztem Zinkstaub getrennt, der in die Hütte zurückgeht. Die Oxyde werden sodann in bleiernen Gefässen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Ammoniakwasser behandelt. Es wird das gesammte Zinkoxyd und Kupferoxyd, falls dies zugegen ist, gelöst. Die ausgewaschenen Oxyde werden im Treibofen abgetrieben. Aus der ammoniakalischen Zinklösung wird das Ammoniak durch Destillation wieder gewonnen und das zurückbleibende basische kohlensaure Zink durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt, welches bei Abwesenheit von Kupfer als weisse Farbe verwerthet wird. War Kupferoxyd zugegen, so fällt man vorher aus der ammoniakalischen Lösung durch Eintauchen von Zinkplatten metallisches Kupfer.

Die HH. Rich. und Charles Steinau in Braunschweig (D. P. No. 393, v. 11. Aug. 1877) stellen dem „Englisch Roth" ähnliche Farben aus Eisenabfällen her, indem sie schmiedeiserne Drehspähne, die vermittelst einer Pumpe abwechselnd mit Luft und Wasser in Berührung gebracht werden, in Eisenoxydhydrat umwandeln. Dies wird gesammelt und getrocknet und als gelbe Farbe benutzt. Durch Glühen desselben bei Luftzutritt erhält man Roth (Eisenoxyd), durch Glühen bei Luftabschluss unter Einwirkung reducirender Mittel wie

Kohle oder Schwefel Schwarz (Eisenoxyduloxyd). Braun entsteht durch theilweise Desoxydation oder durch Mischung der vorigen Farben. Um 1000 Kgr. fertige Farben (die noch einen Zusatz von kohlensaurem Kalk erhalten haben) herzustellen, sind 30000 Kgr. erforderlich.

Im Anschluss an die im vorigen Bericht mitgetheilte Darstellung von rothem Ultramarin können wir heute über die von violetem Ultramarin, wie sie dem Hrn. Zeltner in Nürnberg (D. P. No. 228, v. 2. Juli 1877) patentirt ist, berichten. Die verschiedenen angegebenen Verfahren beruhen alle auf der Einführung von Hydroxyl in gewöhnliches Ultramarinblau oder -grün. 1) Es wird bei 300° Chlor über Ultramarin geleitet, oder es wird Ultramarin mit Schwefelsäureanhydrid behandelt und die Masse alsdann mit Wasser, mit kohlensauren oder Aetzalkalien erwärmt. 2) Das Hydroxylderivat entsteht direct, wenn blaues oder grünes Ultramarin bei 160—180° mit Chlor und Wasserdampf behandelt wird. 3) Es werden Salzmischungen angewendet, die beim Erhitzen mit Wasser in Halogene, Stickstoff u. s. w. sich zersetzen. Wird Ultramarinblau mit solchen Mischungen, z. B. Natronsalpeter und Salmiak im Tiegel erhitzt, so entsteht direct violetes Ultramarinhydroyd, bzw. violetes Ultramarinamid bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. 4) Ultramarinblau wird bei 160—180° der Einwirkung einer Säure, eines Oxydationsmittels und Wassers ausgesetzt. Der Erfinder bringt zu dem Ende eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu Ultramarin und erhitzt in Tiegeln. Ebenso entsteht Ultramarinviolet durch Einwirkung von Wasserdämpfen und Salpetersäure- oder Salzsäuredämpfen auf Ultramarinblau.

Hr. E. Martin in Lüttig (Belg. P. 40845, v. 30. November 1876) hat unerhebliche mechanische Verbesserungen in der Fabrikation alkalischer Silicate angebracht.

Hr. G. Durr in Heywood (Engl. P. No. 750, v. 23. Febr. 1877) stellt ein flüssiges Graphit-Präparat zum Poliren von Oefen u. dgl. dar, indem er Kokosnussöl und Palmöl (je ½ pCt.) mit Natronlauge verseift, mit Terpentinöl (20—30 pCt.) mischt, hierzu 30 pCt. verdünnte Ammoniaklösung ($1 NH_3 : 10 H_2O$) setzt, dann den feingepulverten Graphit (30 pCt.) und schliesslich eine gerbsäurehaltige Lösung und Eisensalze.

Die Darstellung des Farbstoffs aus dem rothen Kohl, Caulin genannt, ist den HH. Savigny u. Collineau patentirt worden (Engl. P. No. 674, v. 19. Febr. 1877; Franz. P.). Es werden 1500 Gr. Kohlblätter und -stengel mit 3 L. warmem Wasser ausgezogen und der Rückstand ausgepresst. Die intensiv blaue Flüssigkeit bildet das Caulin. Durch Fällen mit Metallsalzen entstehen grüne, blaue, violete Niederschläge in verschiedenen Nüancen, welche Namen bekommen, wie Zinko-Carbo-Caulin, ein blauer Niederschlag, der durch

Zusatz von Zinkchlorid und Soda zu der Lösung entsteht, Baru-Caulin, ein grüner, durch Aetzbaryt hervorgerufener Niederschlag u. s. w.

Den HH. Simpson, Brooke und Royle patentirte Verbesserungen in der Darstellung von Alizarin (Belg. P. No. 40770, v. 15. Nov. 1876; Engl. P.) bestehen darin, dass 800 Gwthl. Paste von einem Gehalt von 10 pCt. Farbstoff mit Kalkbrei aus 20 Gwthl. Kalk innig gemischt und bei 100° getrocknet werden.

C. Girard (Belg. P. No. 40811, v. 30. Nov. 1877, Engl. u. Franz. P.) stellt eine neue Klasse von Farbstoffen auf die Weise dar, dass er die Hypochlorite oder Hypobromite der Alkalien oder alkalischen Erden auf die Verbindungen zweibasischer Säuren mit Phenolen oder Diphenolen und deren Homologen einwirken lässt.

Hr. Fr. Knapp hat ein Patent auf sein neues Gerbeverfahren genommen (D. P. No. 444, v. 21. Juli 1877). Das dazu erforderliche Eisenoxydsalz wird durch Oxydation von Eisenvitriol mittelst Salpetersäure dargestellt. Sobald die Gasentwickelung vorüber ist, wird der Masse noch einmal Eisenvitriol zugesetzt. Das so dargestellte basischschwefelsaure Eisenoxyd lässt sich zu einem rothgelben Syrup abdampfen; eine Lösung von 30—40° B. kann ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden. In die passend concentrirte kalte Lösung werden die Häute einfach hineingehängt und 2—4 Tage darin gelassen. Nach der Gerbung wird das Leder mit Fetten und mit Eisenseife behandelt. Letztere ist durch Fällen von Seifenlösungen mit obiger Eisenlösung zu erhalten.

Bei der Fabrikation von Oelseife, die mit Harz versetzt ist, fügen die HH. Lewis und Copie in Brüssel (Belg. P. No. 40781, v. 15. Nov. 1876) der noch warmen, weichen Masse Wasserglas und eine Mehlsubstanz hinzu, ungefähr 1 Gwth. dieser Mischung auf 3 Gwth. Seife.

Hrn. E. Judson ist folgende Explosivmasse patentirt worden (Belg. P. No. 40984 v. 1. Dec. 1876). 15 Schwefel, 3 Harz, 2 Asphalt, 70 Natronsalpeter, 10 Anthracit.

Hr. Leriche zu Verviers (Belg. P. No. 40910 v. 22. Nov. 1876) wendet zur Carbonisirung der der Wolle beigemengten Pflanzenstoffe Kaliumpermanganat und dann eine wässerige Lösung von schwefliger Säure an.

Die Gesellschaft Th. Pilter in Paris stellt Knochenkohle künstlich dar (D. P. No. 307 v. 22. Juli 1877). Der in den Knochen enthaltene organische Stoff ist das Osseïn. Isomer mit diesem ist das Gelatin, welches die Erfinderin zur Verkohlung benutzt. Gelatin bilden die thierischen, dermischen Gewebe. Es wird nun dargestellt aus Lederabfällen und ähnlichen Stoffen, welche mit Hülfe von Aetznatron unter Druck desaggregirt werden. Durch die Centrifuge wird das Gelatin abgeschieden und muss nun mit den Mineralstoffen der Knochen

vermengt werden. Diese sind der dreibasisch phosphorsaure Kalk und phosphorsaure Magnesia. Es wird aber zweibasisch phosphorsaurer Kalk hinzugesetzt, welcher die Absorptionsfähigkeit der Kohle für Kalk gegenüber der gewöhnlichen Thierkohle natürlich steigert. Der Gehalt an Magnesiumphosphat wird erhöht, denn Kalk scheidet aus diesem Salz Magnesia ab, und mit Ammoniak und flüchtigen Ammoniaksalzen bildet es unlösliches Ammonium-Magnesiumphosphat. Das wohlgemengte Magma wird hydraulischem Druck ausgesetzt, getrocknet und calcinirt. Die erhaltene Kohle ist in ihren physikalischen Eigenschaften mit der Knochenkohle durchaus identisch und übertrifft diese in ihrer Wirksamkeit in gewisser Beziehung. Die Verhältnisse der Salze zum Gelatin und unter sich werden für bestimmte Zwecke verändert. Zur Desinficirung und Klärung der Jauchen u. dgl. wird z. B. eine Kohle, die nur mit Magnesiumphosphat gemischt ist, hergestellt. Die Kohle kann mit Leichtigkeit auch in bestimmten Formen hergestellt werden, was bei der Klärung des Zuckersaftes nicht ohne Wichtigkeit ist.

Ein anderes zum Nutzen der Zuckerindustrie bestimmtes Patent betrifft die Darstellung einer Mischung von Schwefelsäure und Fetten, genannt Vaporine, welches das Steigen kochender und Kohlensäure entwickelnder Flüssigkeiten verhüten soll. Der Erfinder, L. d'Heury in Lille (D. P. No. 300, v. 1. Aug. 1877), stellt die Masse durch Schlagen von 1 Gwth. Schwefelsäure mit 4 — 8 Gwth. Pflanzenölen oder Oelsäure dar. Wenn ein Sud schäumt, so genügt ein geringer Zusatz (ein Esslöffel für mehrere Hektoliter) um das Ueberlaufen zu verhüten.

Die HH. Hagemann und Witter in Bochum (D. P. No. 325, v. 24. Juli 1877) setzen an Stelle des in den Brennereien als chemischer Satz bekannten Gährmittels das folgende: 1 Kgr. Hefe, 0.1 Kgr. Kartoffelmehl, 0.038 Kgr. Ammoniumcarbonat, $\frac{1}{32}$ Liter Schwefelsäure, $\frac{1}{4}$ Liter Kornspiritus, $\frac{1}{4}$ Liter Kartoffelsprit.

Von den folgenden Patenten, die ohne Zeichnung nicht in Kürze zu erläutern sind, geben wir nur die Titel.

Hr. O. Schür in Stettin. Apparat zur Darstellung von Stickstoffoxydgas (D. P. No. 362, v. 5. Sept. 1877).

Hr. C. Mehler in Aachen. Zerkleinerungsmaschine für Erze, Steine u. dgl. (D. P. No. 364, v. 6. Sept. 1877).

Hr. G. Scheffer in Pfungstadt. Ofen zur Gewinnung von Holzessigsäure ohne besondere Anwendung von Brennmaterial (D. P. No. 401, v. 6. Sept. 1877).

Preis-Aufgaben und Honorar-Ausschreibungen.

I. Des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses.

A. Preis-Aufgaben und Honorar-Ausschreibungen, welche bis Ende December 1878 verlängert sind.

Erste Preis-Aufgabe,
betreffend die Herstellung eines undurchsichtigen, rothen Emails.
(Cf. diese Berichte X, 303.)

Zweite Preis-Aufgabe,
betreffend die Herstellung eines Ersatzmittels für Kautschuk.
(Cf. diese Berichte X, 304.)

Dritte Preis-Aufgabe,
betreffend die Herstellung eines Ersatzmittels für Guttapercha.
(Cf. diese Berichte X, 304.)

Zweite Honorar-Ausschreibung,
betreffend die Untersuchung von Anilinschwarz.
(Cf. diese Berichte VIII, 1689 und ebendaselbst X, 305.)

B. Preis-Aufgaben und Honorar-Ausschreibungen für die Jahre 1877 und 1878.

Erste Preis-Aufgabe,
betreffend Eisenmanganlegirungen.
(Cf. diese Berichte, X, 305.)

Zweite Preis-Aufgabe,
betreffend eine Methode zur Umwandlung von Rhodan-Verbindungen in Cyan-Verbindungen.
(Cf. diese Berichte X, 306.)

Erste Honorar-Ausschreibung,
betreffend die Umwandlung hochsiedender Braunkohlentheeröle in die Grundlage der Anilin- und Alizarin-Farben-Fabrikation bildende Kohlenwasserstoffe.
(Cf. diese Berichte X, 306.)

C. Preis-Aufgabe für die Jahre 1878 und 1879.

Preis-Aufgabe,
betreffend eine Methode zur Bestimmung des Glycerins im Bier.

Der „Verein für die Beförderung des Gewerbfleisses“ in Gemeinschaft mit den deutschen und den amerikanischen „Bierbrauern“ bestimmt einen Preis von dreitausend Mark für die Auffindung eines

leichtausführbaren Verfahrens, den Gehalt des im Bier anwesenden Glycerins bis zur Genauigkeit von 0.05 pCt. desselben mit Sicherheit zu bestimmen.

Es wird gleichzeitig verlangt, dass die Maximalmengen des durch Gährung gebildeten Glycerins, welche in regelrecht gebrauten Bieren vorkommen können, durch umfassende Versuche festgestellt werden.

II. Preis-Aufgabe der Ministerien der geistlichen p. p. Angelegenheiten, und für Handel p. p.,

betreffend eine Masse für Abgüsse von Kunstwerken.
(Cf. diese Berichte X, 2062.)

Berichtigungen.

X. Jahrgang,	Heft 19,	Seite 2098,	Zeile 16 v. o.	lies: „$C_{14}H_{14}N_2$“ statt „$C_{14}H_{14}O_2$“.
-	-	- 2098,	- 18 v. o.	lies: „7.06“ statt „8.06“.
XI. -	- 2,	- 235,	- 10 v. u.	lies: „1 pro mille“ statt „1 pCt“.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Februar 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 25. Februar 1878.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

J. Gyiketta, p. Adr. Farbenfabrik v. C. Feuerlein in Stuttgart-Feuerbach;

Aug. Reuter, Assistent am chem. Univ.-Laborat. in Rostock;

Henry Chapmann Jones, Assistent am chem. Laborat. d. Royal College of Chemistry in London, Highbury, 166 Blackstock Road;

Carl Jaeger, p. Adr. Farbenfabrik von Reinh. Flach in Chemnitz Reichs-Str. 1;

A. J. Meyer, Lehrer an der höheren Bürgerschule in Tiel (Holland);

Albr. Müller, Berlin, Wilhelm-Str. 19, II;

Albert Hofmann, Physikal. Laborat. in Heidelberg, Ploek-Str. 56a;

Dr. N. Frederick Merril, Ludwig Schulerud, Gottlieb Plaminek, } Chem. Univ.-Laborat. in Leipzig, Waisenhaus-Str. 29;

Dr. Paul Martin, Universität Jena;

Dr. med. Rich. Fleischer, Privatdocent, William Rössler, Dr. Herm. Kopp, Assistenten, } Laborat. f. angewdte. Chem., Erlangen;

Dr. Theodor Friederici, Chem. Univ.-Laborat. in Königsberg i. Pr.;

Stanislaw Natanson, Anorg. Laborat. d. Gewerbe-Akademie in Berlin;

Henry Grosheintz, Paris, Rue d'Assas 76;

Dr. J. F. Stoddard, Northampton, Massachusetts U. S. A.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Adolf Fick, Prof. d. Physiologie in Würzburg (durch J. Wislicenus und F. Tiemann);

Allen B. Howe, Emilius Hoffmann, Jul. Schneider-Mundt, Archibald Muir, } Chem. Laborat. der Universität Strassburg i. E. (durch R. Fittig und F. Tiemann);

Dr. E. Weickert, Assistent, O. Mühlhäuser, E. Trumpler, } Polytechnicum, Stuttgart (durch M. Hell u. F. Urech);

Dr. med. E. S. Wagner, Cincinnati, Ohio (durch F. W. Clarke und R. B. Warder);
E. Niese, p. Adr. F. O. Matthiessen und Wiechers in Jersey City U. S. A. (durch A. Behr und O. H. Krause);
Herm. Buchler, Chininfabrik in Braunschweig (durch E. Schering und F. Tiemann);
Osc. Bernheimer in Wien VII, Neubaugasse 76 (durch L. v. Barth und G. Goldschmidt).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Otto Mertens. Ueber einige Säurecyamide. Inaug.-Diss. Leipzig 1878. (Vom Verf.)
Georg Hasse. Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenole in alkalischer Lösung. Inaug.-Diss. Göttingen 1878. (Vom Verf.)
H. C. Russell. Climate of New South Wales. Sydney 1877.
Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales. Vol. X. 1876.
Annual Report of the Department of Mines for the year 1876. Sydney 1877.
(Geschenk der Royal Society of New South Wales.)
G. Campani. Sull' ippurato d'amile e notizie sull' acido ippurico. (Sep.-Abdr. v. Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

83. Carl John: Oxydation von Aluminium.

(Eingegangen am 13. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren (diese Ber. VIII) fand ich zufällig, dass Aluminium, welches auf einem Lederlappen mit einer Spur Quecksilber oder $HgCl_2$, HgJ_2 u. s. w. gerieben wurde, sich oxydirte, indem aus den geriebenen Flächen weissliche Wülste von Thonerde herauswuchsen. Hieran wurde ich wieder erinnert durch Versuche Cassamajor's über die Amalgamirung verschiedener Metalle [1]), die er auf die Weise bewirkte, dass er in einem Becherglase Quecksilber mit angesäuertem Wasser übergoss und das zu amalgamirende Metall nebst einem Zinkstab hineinlegte. Ueber so erhaltenes Aluminiumamalgam sagt der Verfasser: „Das Aluminium hat das Eigenthümliche, dass es, wenn es herausgenommen und getrocknet wird, sehr heiss wird, so dass das

[1]) Arch. d. Pharm. Novemberheft 1877.

Quecksilber zu kochen scheint und das Aluminium mit einem kreideartigen Ueberzuge zurückbleibt. Wird dieser entfernt, so ist eine Amalgamirung nicht mehr wahrzunehmen."

Es tauchte sofort der Gedanke bei mir auf, dieser „kreideartige Ueberzug" sei Thonerde, und es läge also hier eine der oben erwähnten ähnliche Oxydationsweise des Aluminiums vor. Zur Entscheidung dieser Frage behandelte ich ein Stück Aluminium nach obiger Methode in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Es wurde soviel Schwefelsäure zugesetzt, dass eine mässige Wasserstoffentwicklung eintrat. Nachdem dieselbe einige Stunden gedauert hatte, wurde das Aluminium, welches, abgesehen davon, dass es an einigen Stellen unbedeutend von der Säure angegriffen war, äusserlich keine Veränderung zeigte, herausgenommen und vorsichtig mit einem Tuche abgetrocknet. Nach kurzer Zeit wuchs wulstförmige Thonerde aus demselben heraus; mit einer starken Lupe liessen sich zwischen den Thonerdewülsten winzige Quecksilberkügelchen wahrnehmen. Es lag jedoch die Möglichkeit nahe, dass auf diese Weise die Oxydation nur dadurch hervorgerufen war, dass das mechanisch an der Oberfläche des Aluminiums haftende Quecksilber beim Reiben mit dem Tuche sie bewirkte, analog meiner früheren Beobachtung. Ein anderes, auf dieselbe Weise mit Quecksilber beladenes Stück Aluminium wurde deshalb zunächst einige Minuten lang einem kräftigen Wasserstrome ausgesetzt, um das anhängende Quecksilber zu entfernen.

Bei der Besichtigung mit starker Lupe waren auch nur noch äusserst vereinzelte Quecksilberkügelchen zu entdecken. Das betreffende Aluminium wurde einem trockenen Luftstrome ausgesetzt und, sobald es trocken war, begann auch hier das Aufsteigen der Thonerdewülste. Wurde ein mit Quecksilber beladenes Aluminiumstück bei mässiger Wärme im Trockenraume getrocknet, so trat die Thonerdebildung ziemlich schnell ein, wohingegen sie sich sehr verzögerte, wenn dasselbe feucht, wie es aus dem Quecksilberbade kam, bei gewöhnlicher Temperatur dem allmähligen Trockenwerden durch Verdunstung der anhängenden Flüssigkeit überlassen wurde. Mit anderen Worten gesagt, die Thonerdebildung begann stets erst dann, wenn die Oberfläche des Aluminiums nicht mehr feucht erschien.

Uebereinstimmend mit Cassamajor fand ich, dass nach Abwischen des Thonerdeüberzuges eine Amalgamirung des Aluminiums nicht mehr wahrzunehmen resp. ein Quecksilbergehalt nicht mehr zu constatiren war, vorausgesetzt natürlich, dass das Ende der Thonerdebildung abgewartet war.

Zwischen der Thonerde waren, wie schon oben bemerkt, mit dem Vergrösserungsglase kleine Quecksilberkügelchen zu erblicken, und schien es, als ob ihre Ausscheidung aus dem Aluminium der der Thonerde voraufginge.

Eine erwähnenswerthe Erwärmung des Aluminiums bei dem Oxydationsprocess habe ich dagegen nicht beobachtet, geschweige denn ein sehr Heiss- oder Kochendwerden, wovon Cassamajor spricht.

Geseke, den 11. Februar 1878.

---

84. Rudolf Benedikt: Ueber das Mononitrobrenzkatechin.

(Aus d. Laborat. f. analytische Chemie an der k. k. techn. Hochschule zu Wien.)
[Der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 6. December 1877.]
(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Löst man je 4 Gr. Brenzkatechin und 20 Gr. käufliches salpetrigsaures Kali in 150 Cc. Wasser auf und fügt nun verdünnte Schwefelsäure so lange hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, so hat sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth gefärbt. Man schüttelt möglichst rasch mit dem gleichen Volumen Aether aus. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren einen reichlichen, krystallinisch erstarrenden, dunkel gefärbten Rückstand. Hat man eine grössere Partie des Rohproduktes gesammelt, so zieht man dasselbe mit kochendem Benzol aus und giesst von dem ungelöst Gebliebenen durch ein Filter ab. Aus dem Filtrate setzen sich beim Erkalten gelbe Krusten an die Wände des Krystallisirgefässes ab. Die Mutterlaugen werden zu den folgenden Auskochungen verwendet, die so lange fortgesetzt werden, als sich beim Erkalten noch beträchtliche Mengen des gelben Körpers ausscheiden.

Derselbe wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol vollständig rein erhalten. Er konnte seiner Bildungsweise nach entweder ein Nitroso- oder ein Nitrokörper sein. Darüber gab die Elementaranalyse sicheren Aufschluss:

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_3(NO)(OH)_2$.	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$.
C	46.99	51.79	46.45
N	9.62	10.07	9.03
H	3.50	3.59	3.23.

Die neue Verbindung ist somit Mononitrobrenzkatechin. Es bildet sehr kleine, wollige Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol dagegen schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 157° C. (uncorr.), bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich, um endlich mit russender Flamme unter Hinterlassung von viel Kohle zu verbrennen.

Besonders auffallend ist seine Eigenschaft, sich in Kalilauge mit prächtigster Purpurfarbe zu lösen, eine Reaction, die so empfindlich ist, dass das Mononitrobrenzkatechin einen vortrefflichen Indicator für Titrirungen abgibt. — Salpetersäure wirkt darauf sehr heftig ein und verbrennt es unter stürmischer Gasentwicklung.

Barytsalz. Ein neutrales Barytsalz von der Formel

$$C_6 H_3 . N O_2 . O_2 Ba + 3 H_2 O$$

kann leicht erhalten werden. Zu einer verdünnten wässrigen Lösung des Nitrokörpers fügt man so lange Barytwasser hinzu, bis die Flüssigkeit eine schön rothe Farbe angenommen hat. Nach einigen Secunden scheidet sich das Salz in Form dunkelrother Blättchen vom schönsten Metallglanze aus. Es ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	15.43	15.69
Ba	39.58	39.82.

Beim Trocknen auf 130° C. verliert das Salz sein Krystallwasser und wird dabei dunkelgrün, ohne jedoch etwas von seinem Metallglanze einzubüssen.

Das saure Barytsalz ist in Wasser viel leichter löslich und konnte bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden.

Monoamidobrenzkatechin. Die Reduction des Mononitrobrenzkatechins gelingt sehr leicht. Fügt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung Zinn und starke Salzsäure, so findet unter heftiger Erwärmung eine lebhafte Reaction statt. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff scheidet sich aus der filtrirten und stark concentrirten Flüssigkeit salzsaures Monoamidobrenzkatechin in langen, dunkelgefärbten Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure leicht rein zu erhalten sind.

	Gefunden..	Berechnet.
Cl	22.50	21.98
N	8.95	8.66.

Will man die freie Basis durch ätzende oder kohlensaure Alkalien ausscheiden, so oxydirt sie sich sofort an der Luft und geht mit dunkelvioletter Farbe in Lösung.

Ein zweites Nitrobrenzkatechin konnte ich bis jetzt nur in geringer Menge durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Brenzkatechinlösung erhalten. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser schwer löslich und bildet gelbe Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren.

---

85. F. V. Spitzer: Vorläufige Mittheilung über ein neues Campherchlorid.

(Eingegangen am 17. Februar 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Untersuchung des aus Campherchlorid und Natrium entstehenden Camphers, sowie des bei Anwendung von Natrium und Aethyljodid erhaltenen Produktes beschäftigt, kam ich wiederholt in

die Lage den Ausgangskörper darzustellen. Ich hatte dabei Gelegenheit Beobachtungen zu machen, die ein genaueres Studium der bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher stattfindenden Reaction wünschenswerth erscheinen liessen. In der Absicht, die Resultate der von mir mit Campherchlorid ausgeführten Versuche eingehender zu besprechen, sei hier nur folgendes kurz angeführt. Wird die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher bei Beginn und während des Verlaufes der Reaction unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung geleitet, indem man fein zerkleinerten Campher in kleinen Partien in das Phosphorchlorid unter Abkühlung einträgt, so entsteht ein nahezu reines Campherbichlorid. Dasselbe ist durch seinen gegen 150—155° gelegenen Schmelzpunkt (genaue Angabe vorbehalten) von dem durch Pfaundler beschriebenen, nach dessen Angabe bei 70° schmelzenden Campherbichlorid wesentlich verschieden und wäre diesem wohl als isomere Verbindung gegenüberzustellen.

Ich bin damit beschäftigt zur Vergleichung der Bichloride die nach Pfaundler's Angaben erhaltenen Verbindungen zu studiren und werde auch durch Anlagerung von Salzsäure zu dem von ihm beschriebenen Camphermonochlorid ein entsprechendes Bichlorid darzustellen suchen.

Ich will noch erwähnen, dass das höher schmelzende Bichlorid unter geeigneten Bedingungen an Wasser Salzsäure in reichlicher Menge abgiebt und ist die genauere Ausführung dieser Reaction im Gange.

Wien, 14. Februar, Laboratorium des Prof. Lieben.

---

86. E. v. Gerichten: Ueber das Chlorcymol aus Thymol und damit in naher Beziehung stehende Körper.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. ang. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer ersten Publication über Halogenderivate des Cymols [1]) erwähnte ich nebenbei eine Chlortoluylsäure aus Chlorcymol aus Thymol (durch Einwirkung von PCl_5 erhalten), indem ich mir die weitere Untersuchung derselben und ihrer Salze ausdrücklich vorbehielt. Sie wurde überhaupt nur genannt, um die Isomerie der beiden Chlorcymole, des direct aus Cymol erhalten und des aus Thymol, des Weiteren zu begründen, zu zeigen, dass beide Chlorcymole verschiedene Oxydationsprodukte liefern. Diese Säure wurde seither in grösserer Menge dargestellt und studirt, und es zeigte sich, dass sie

[1]) Diese Berichte X, 1249.

keine Chlortoluylsäure, sondern eine ihrer empirischen Formel nach zwischen Chlorotoluylsäure und Chlorcymol stehende Säure ist.

Behandelt man Chlorcymol aus Thymol, Sdp. 208—210° C., in mit Rückflusskühler versehener Retorte mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.24, so scheiden sich erst nach 8—14tägigem Kochen aus der erkalteten Flüssigkeit schöne Nadeln der für Chlortoluylsäure gehaltene Säure ab. Das isomere Chlorcymol, in gleicher Weise mit Salpetersäure von derselben Concentration behandelt, liefert schon nach 4—6stündigem Kochen beim Erkalten der Flüssigkeit einen dicken Krystallnadelbrei der Chlortoluylsäure (Schmp. 194—196°). Dabei ist die Ausbeute jener Säure aus Chlorcymol aus Thymol ziemlich schlecht. Die Säure wurde abfiltrirt, in verdünnter Kalilauge gelöst, durch ein vorher befeuchtetes Filter zur Entfernung anhaftenden, noch unoxydirten Oeles filtrirt, mit Salzsäure ausgefällt und nun ihr Bariumsalz dargestellt. Letzteres krystallisirt aus wenig concentrirter Lösung in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen in grossen Drusen zusammengewachsen. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate: H_2O = 8.60, 8.83, 8.41, 9.11, 9.20 pCt. (bei 120—130° getrocknet; bei 160° war kein weiterer Gewichtsverlust bemerkbar); Ba = 25.86, 26.05, 25.74, 25.80 pCt. (auf wasserfreies Salz bezogen), chlortoluyls. Ba verlangt 28.78 pCt. Ba; ein etwa in der Art constituirtes Bariumsalz $(C_6H_3.CH_3.Cl.C_2H_4COO)_2Ba$ oder $(C_6H_3.COO.Cl.C_3H_7)_2Ba$ verlangt 25.80 pCt. Ba.

Aus dem Bariumsalze wurde nun die Säure isolirt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, langen Nadeln, deren Schmelzpunkt etwas höher liegt, als der früher angegebene von 120—121°. Er wurde nach vielen Bestimmungen zu 122—123° gefunden. Ihre Analyse ergab: C = 59.9 pCt., H = 5.4 pCt., Cl = 17.9 pCt., verlangt wird für eine Säure

$C_6H_3.CH_3.Cl.C_2H_4COOH$ oder $C_6H_3.COOH.Cl.C_3H_7$

C = 60.4 pCt., H = 5.5 pCt., Cl = 17.8 pCt., für Chlortoluylsäure wird verlangt C = 56.30 pCt., H = 4.09 pCt., Cl = 20.82 pCt.

Die Säure ist demnach unzweifelhaft eine p-Methyl-o-chlorhydrozimmtsäure

$$C_6H_3CH_3.Cl.CH_2.CH_2.COOH$$

oder eine gechlorte nähere Isomere der Cuminsäure

$$C_6H_3.COOH.Cl.C_3H_7$$

(im letzteren Falle natürlich angenommen, dass das Propyl in der Cuminsäure Isopropyl, im Thymol Normalpropyl ist). Dem Bariumsalze der Säure kommt die Formel: $(C_{10}H_{10}ClO_2)_2Ba + 3H_2O$ zu; (verl. 9.18 pCt. H_2O gef. cf. oben).

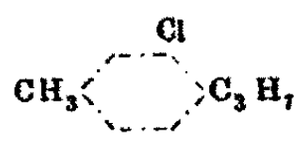
Die Oxydationsvorgänge bei den beiden isomeren Chlorcymolen gestalten sich also in folgender Art. Das aus Cymol direct durch Chlorirung zu erhaltende Chlorcymol, in welchem das Chlor zum Methyl

in Orthostellung tritt, wie ich in einer bei Gelegenheit der Münchener Naturforscher-Versammlung vorgelegten Arbeit[1]) bewiesen habe, liefert bei der Oxydation eine Chlortoluylsäure vom Schmp. 194—196° (corrigirt 199—201° C.), d. h. die Propylgruppe, die in entfernterer Beziehung steht zu Chlor als die Methylgruppe, wird vollständig carboxylirt. Fast umgekehrt ist es bei dem isomeren Chlorcymol aus Thymol. Hier steht das Chloratom in näherer Beziehung zur Propylgruppe als zum Methyl und es wird die Propylgruppe gar nicht und die Methylgruppe völlig carboxylirt oder die Methylgruppe nicht und die Propylgruppe nur theilweise. Wir stünden also folgenden Fällen gegenüber:

giebt bei der Oxydation

$$C_6H_3.CH_3.Cl.COOH,$$

dagegen



giebt bei der Oxydation

$C_6H_3.COOH.Cl.C_3H_7$ oder $C_6H_3.CH_3.Cl.CH_2.CH_2.COOH$,

welche von letzten beiden Säuren vorliegt, vermag ich augenblicklich nicht zu entscheiden. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam werde ich entweder eine Cuminsäure mit Normalpropyl oder eine p-Methylhydrozimmtsäure erhalten, bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat entweder die zweite mögliche Chlortoluylsäure

$$C_6H_3.CH_3.Cl.COOH,$$

dann wäre die Constitution der Säure als Methylchlorhydrozimmsäure bewiesen, oder, was für die Beweisführung ziemlich irrelevant wäre, die Säuren

$C_6H_3.COOH.Cl.C_2H_4.COOH$ oder $C_6H_3.COOH.Cl.COOH$.

Zunächst soll durch Einwirkung von PBr_5 auf Thymol die analoge gebromte Säure dargestellt und dann mit Zuhülfenahme genannter Reactionen die Constitution der Säure weiter klar gelegt werden.

Vor einigen Tagen erhielt ich durch No. 2 dieser Berichte eine Arbeit von H. N. Morse und Ira Remsen, in welcher dieselben gleiche Verhältnisse, wie die oben besprochenen, beim p-Methyläthylbenzol besprechen. Sie behandelten p-Aethyltoluol mit Brom und erhielten aus dem Monobromderivat die Bromparatoluylsäure vom Schmp. 204°. Zur Erklärung dieser Thatsache bedienen sie sich eines, meines Wissens von Ira Remsen zuerst ausgesprochenen Satzes[2]), dass, wenn eine substituirte Gruppe in Orthostellung gegen

[1]) Amtl. Ber. d. 50. Vers. etc., S. 140.
[2]) Diese Berichte X, 1200.

einen Kohlenwasserstoffrest in einem Benzolkern vorhanden ist, letzterer dadurch vor der Einwirkung oxydirender Agentien geschützt wird. „Ist aber ein zweiter Kohlenwasserstoffrest an einer anderen Stelle vorhanden, so wird dieser in Carboxyl verwandelt.“ Daraus glauben sie vorerst den Schluss ziehen dürfen, dass im Bromparaäthyltoluol das Brom in Orthostellung steht zu Methyl, ebenso in der daraus erhaltenen Bromtoluylsäure. Mir scheint dieser Schluss nicht ganz gerechtfertigt, denn Ira Remsen wird mir gerne zugeben, dass jener von ihm zuerst ausgesprochene Satz, auf den sich die Beweisführung gründet, vorerst doch nur eine Hypothese, wenn auch eine durch andere Versuche sehr wahrscheinlich gemachte, aber keine experimentell genügend fundirte Thatsache ist und ich glaube nicht, dass es in der Chemie statthaft sein kann, einen Beweis anders als auf experimenteller Basis zu führen. Wenn ich Hrn. Ira Remsen am Schlusse seiner vorletzten in diesen Berichten veröffentlichten Arbeit recht verstanden habe, so wollte er doch zuerst den Beweis dafür liefern, dass ein Körper

$$C_6H_3 . CH_3 . Br . C_2H_5$$

mit Br in Orthostellung zu Aethyl (Aethyl und Methyl in Parastellung) eine Säure

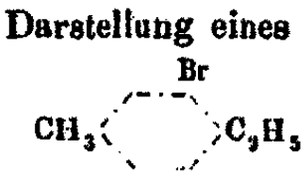
$$C_6H_3 . COOH . Br . C_2H_5$$

und derselbe Körper mit Br in Orthostellung zu Methyl eine Säure

$$C_6H_3 . CH_3 . Br . COOH$$

geben müsse.

„Ich habe zuerst die Darstellung eines Bromäthyltoluols



und Oxydation des letzteren zu

$C_6H_3 . CH_3 . Br . CH_2 . COOH$ oder $C_6H_3 . COOH . Br . C_2H_5$

erwartet. Das wäre für die Richtigstellung obigen Gedankens von durchlagender Bedeutung gewesen. Denn dass im Bromparaäthyltoluol die Aethylgruppe desshalb bei Einwirkung oxydirender Agentien carboxylirt wird, weil das Bromatom seinen beschützenden Einfluss mehr auf das Methyl als auf das Aethyl ausübt, kann nur durch den umgekehrten Fall meiner Ansicht nach streng bewiesen werden; denn im p-Aethyltoluol, wie im Cymol, wird ja auch der kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffrest zuerst carboxylirt, ohne dass irgend ein negatives Atom das Methyl vor gleichzeitiger Oxydation bewahrt. Meine Beweisführung für obigen Satz von Ira Remsen über den schützenden Einfluss negativer Atome auf Kohlenwasserstoffreste, die sich übrigens rein zufällig neben dem Hauptzwecke meiner Arbeit, welche wesentlich das Studium der Halogensubstitution im Kern und Seitenkette der Cymole betrifft, ergeben hat, scheint mir wenigsten für die Chlor- und Bromcymole haltbar zu sein.

Zunächst wurde dargethan, dass Chlor sowohl als Brom bei Eintritt in den Cymolkern in dieselbe Beziehung träten zu Methyl und zu Propyl; dieses geschah durch Ueberführung des durch directe Chlorirung resp. Bromirung des Cymols erhaltenen Chlor- und Bromcymol in Chlor- und Bromparatoluylsäure. Letztere gaben beim Schmelzen mit Aetzkali eine und dieselbe Oxytoluylsäure [1]). Diese Oxytoluylsäure wurde aber schon früher dargestellt von Flesch und zwar aus einer Sulfotoluylsäure, deren Sulfosäuregruppe in derselben Stellung zum Methyl steht, wie die Hydroxylgruppe im Carvacrol. Da nun im Carvacrol wohl unzweifelhaft (selbst Verschiedenheit der Propylgruppen im Carvacrol und Thymol zugegeben) die Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Methyl steht, so wurde daraus geschlossen, dass auch in obiger Oxytoluylsäure und in der oben genannten Chlor- und Bromparatoluylsäure ebenso das Br und das Cl in Orthostellung zu Methyl stehe. Das wäre der erste Theil des Beweises. Der zweite ist der, dass, wenn Cl in Orthostellung steht zu Propyl, letzteres vor oxydirenden Einflüssen ganz oder theilweise geschützt ist und das wurde oben am Chlorcymol aus Thymol experimentell durchgeführt. Die Darstellung zweier Chlorcymole allein konnte natürlich nicht genügen, um für das eine Chlor die Ortho- und für das andere Chlor die Metastellung zu Methyl anzunehmen, da die Isomerie derselben sehr leicht durch Verschiedenheit der Propylreste bedingt sein konnte. Für das Cymol wird allerdings meist Normalpropyl angenommen nach der Fittica'schen Synthese desselben, aber eine Bestätigung letzterer wäre unter allen Umständen von grösster Wichtigkeit, da durchaus nicht alle für Isopropyl sprechenden Thatsachen aus dem Wege geräumt sind, so die interessante, jüngst von G. Gustavson [2]) mitgetheilte, dass Cymol bei Einwirkung von Br bei Gegenwart von Al_2Br_6 glatt gespalten wird in Pentabromtoluol und Isopropylbromür, ferner die Angabe von Nencki und Ziegler über das Verhalten des Cymols im Organismus, die Bildung von Cuminsäure aus Cymol [3]). Entscheidend für

[1]) Diese Oxytoluylsäure färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Meine frühere diesbezügliche Angabe wäre demnach zu berichtigen; sie wurde veranlasst durch eine Verunreinigung der Säure mit Oxyterephtalsäure. Die Darstellung dieser Oxytoluylsäure, die wohl Malvern W. Iles und Ira Remsen auch aus Sulfaminparatoluylsäure erhalten werden, gelingt am besten auf folgende Art. Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Schmelze mit Aether, die wässrige Lösung des Verdunstungsrückstandes fast neutralisiren mit NH_4OH, in der Wärme versetzen mit $(\bar{A})_2Pb$, filtriren, Filtrat etwas concentriren, beim Erkalten bilden sich schöne Drusen des prachtvollen Bleisalzes der Oxysäure. Letzteres wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Ich bin soeben in Gemeinschaft mit einem Bekannten mit dem Studium der weiteren Derivate dieser Oxysäure beschäftigt und behalte mir Mittheilungen darüber vor.

[2]) Diese Berichte X. 1101.

[3]) Ebendaselbst X, 1274.

diese Frage wird vielleicht die Arbeit von R. Meyer[1]) über das Cymol aus Cuminol sein.

Dagegen weist H. N. Morse und Ira Remsen mit Recht darauf hin und ich gebe das gerne zu, dass, wenn im Carvacrol OH zu CH_3 in Orthostellung steht, Kekulé und A. Fleischer aus ihrem Chlorcymol aus Carvacrol dieselbe Chlortoluylsäure hätten erhalten müssen, die ich direct aus Cymol bekam. Die Chlortoluylsäure aus Carvacrol soll nach Kekulé und A. Fleischer den Schmp. 184 bis 186° C. haben, die von mir dargestellte zeigt den Schmp. 194 bis 196° C. Gerade im Hinblick auf jene Chlortoluylsäure aus Carvacrol wurde der Schmelzpunkt meiner Chlortoluylsäure sehr oft und sehr sorgfältig bestimmt, aber immer, wie angegeben, gefunden. Ich zweifle kaum daran, dass jene Schmelzpunktsangabe von Kekulé und A. Fleischer, die überhaupt diese Chlortoluylsäure nur ganz kurz nebenbei erwähnen, durch einen Druckfehler zu erklären ist. Zur allenfalsigen Identificirung meiner Chlortoluylsäure direct aus Cymol mit der aus Carvacrol, zu welcher mir das Material völlig abgeht, von anderer Seite mögen in Folgendem die analytischen Resultate des Bariumsalzes gegeben sein:

Chlortoluylsaures Ba $(C_6H_3 . CH_3 . Cl . COO)_2Ba + 4H_2O$

	Gefunden.		Verlangt.
H_2O	12.62	12.3 pCt.	13.13 pCt.
Ba	28.83	28.89 -	28.78 -

Zunächst aber stimmen meine Ansichten über die Constitution der Bromparatoluylsäure Schmp. 204° und Carvacrol und Chlortoluylsäure aus Cymol mit denen von H. Morse und Ira Remsen wohl völlig überein und der schöne Gedanke des letzteren über den Einfluss negativer Atome auf die Oxydirbarkeit von Kohlenwasserstoffresten im Benzolkern findet seine weitere Erläuterung durch die Oxydationsverhältnisse des Chlorcymols aus Thymol. Im Uebrigen ist derselbe ein einzelner Fall jenes allgemeinen Satzes, den Wislicenus auf der letzten Münchener Naturforscher-Versammlung ausgesprochen hat, des Satzes, „dass alle ein Molekül bildenden Atome, auch wenn sie nicht direct mit einander verbunden sind, noch chemische Anziehung auf einander ausüben".

Erlangen, den 18. Februar 1878.

---

[1]) Ann. f. exp. Pathol. u. Pharm. 1873, 65. Diesen Versuch von Nencki und Ziegler habe ich in Gemeinschaft mit einigen Bekannten im letzten Herbste wiederholt und kann die Resultate genannter Forscher völlig bestätigen. Angewandt wurde reines Camphercymol vom Sdp. 173—175° C. Die erhaltene Cuminsäure schmolz genau bei 114°. Bei Anwendung desselben Thermometers schmolz reine Cuminsäure ebenfalls genau bei 114°. Auch die Bariumsalze beider Säuren stimmen überein. Toluylsäure konnte nicht aufgefunden werden.

87. G. Lunge: Ueber die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration.

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während der Siedepunkt der stärksten durch Concentration erhaltbaren Schwefelsäure, mit etwa 98.5 pCt. SO_4H_2, öfters untersucht und durch Marignac schliesslich mit genügender Schärfe auf 338° festgestellt worden ist, war man in Bezug auf die Siedepunkte von Schwefelsäuren geringerer Concentration bisher ausschliesslich auf die Tabelle von Dalton angewiesen. Diese findet sich in seinem Werke: „Ein neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaften", dessen deutsche Uebersetzung von Fr. Wolff 1812 datirt. Es liegt an sich auf der Hand, dass es wünschenswerth ist, Angaben aus so weit entlegener Zeit mit Hülfe der jetzigen verbesserten Instrumente und Untersuchungsmethoden zu controliren. Ausserdem trägt aber Dalton's Tabelle wenigstens für die höchsten Zahlen den Stempel der Ungenauigkeit direkt an sich, indem er dem reinen Schwefelsäurehydrat das Volumgewicht 1.850 und den Siedepunkt 326° giebt, während die Säure von 1.842, welches nach neueren Bestimmungen das Volumgewicht des Schwefelsäurehydrates ist, bei Dalton nur 76 pCt. SO_3 = 93 pCt. SO_4H_2 und einen Siedepunkt von 285° aufweist. Die Marignac'sche Säure von 98.5 pCt. hätte nach Dalton 1.849 Volumgewicht und einen Siedepunkt von 318°, also 20° unter Marignac's Bestimmung.

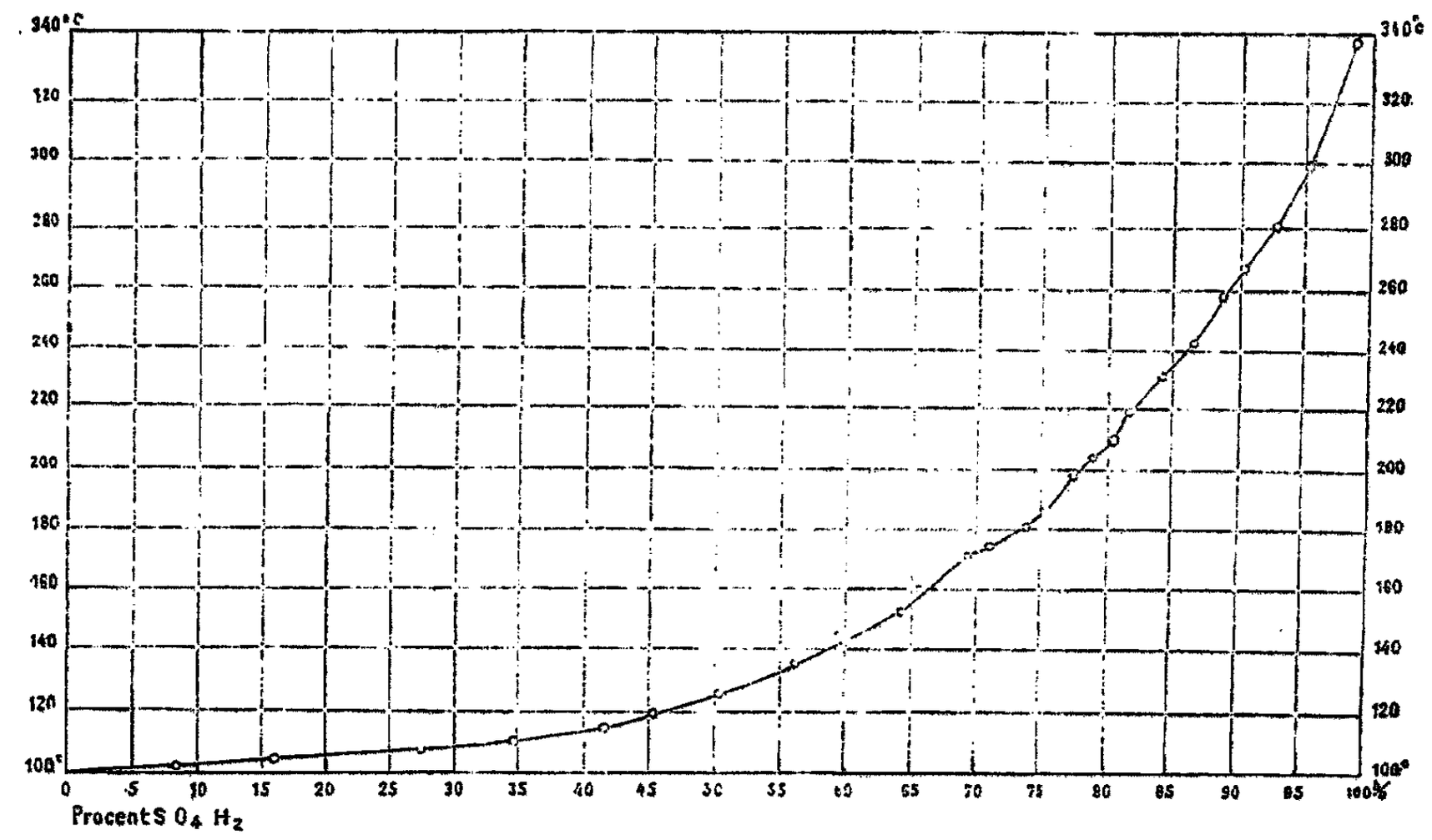
Ich habe nun, mit Assistenz von Hrn. F. Salathe, die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration in folgender Weise neu bestimmt. Etwa 150 Cc. der verschiedenen Säuren wurden in einem Kolben mit sehr langem und weitem Halse (etwa 60 Cm. lang) zum Sieden erhitzt; die Dämpfe wurden durch die Luftkühlung verdichtet und das Condensat konnte stetig wieder hinunterfliessen. Das Thermometer war an einem Platindrahte so hineingehängt, dass das Quecksilbergefäss sich eben vollständig unter dem Spiegel der Säure befand; durch einige daran angebrachte Schleifen von Platindraht wurde seine centrale Aufhängung bewirkt und Anstossen an die Seitenwände des Kolbenhalses vermieden. Eine Spirale von Platindraht in der Säure bewirkte ruhiges Sieden ohne Stossen. Der Siedepunkt konnte bei Flüssigkeiten, wie die vorliegenden, welche sich beim Sieden durch ungleichmässige Verdampfung der Bestandtheile stetig verändern, nur am Anfange des Siedens bestimmt werden, und zwar wurde dazu stets derjenige Punkt genommen, an welchem die Quecksilbersäule des Thermometers sich vollständig in einem durchsichtigen Dampfe befand, über welchem erst eine partielle Condensation durch Nebelbildung angezeigt wurde; zu gleicher Zeit erwies das äussere Rohr (der Kolbenhals) sich stets als sehr heiss bis eben über die Spitze des Thermometers. Immerhin wäre eine auch

nur annähernd genaue Bestimmung des Siedepunktes auf diesem Wege schwer gewesen, wenn nicht glücklicherweise grade zu demselben Zeitpunkte, an welchem obige Erscheinungen eintraten, das Thermometer regelmässig stationär geblieben wäre, manchmal allerdings nur auf $\frac{1}{4}$ Minute, meist $\frac{1}{2}$ Minute oder etwas länger, hinreichend um annehmen zu dürfen, dass eine erhebliche Veränderung der Concentration durch Verdampfung von verdünnterer Säure oder Wasser erst über diesem Punkte eintrete. Eine höhere Genauigkeit als $\frac{1}{2}$ Grad schien auf diesem Wege nicht erzielt werden zu können, und wurden daher die Ablesungen auch nicht darüber hinaus gemacht.

Die bei meinen Versuchen benutzten Thermometer waren sogenannte Zincke'sche, von Dr. H. Geissler, mit einer bei 90° anfangenden Skala und Stickstoffgefäss am oberen Ende. Sie wurden sämmtlich durch Erhitzen in Wasser- und Naphtalindampf vor und nach Ende der Versuchsreihe geprüft und gefunden, dass die Abweichungen von den theoretischen Zahlen in allen Fällen unter $\frac{1}{2}$° betrugen.

Die Volumgewichte der Säuren wurden durch eine, vorher controlirte Westphal'sche Wage bestimmt und nach der Formel von Bineau auf 15° C. reducirt. Bei einer grösseren Anzahl von Analysen zeigte es sich, dass die von Kolb aufgestellte, mit derjenigen von Bineau fast identische Tabelle hinreichend genau den Gehalt für die verschiedenen Volumgewichte angiebt und es wurden deshalb die den angewendeten Volumgewichten entsprechenden Procentigkeiten an $SO_4^{\prime\prime}H_2$ durch Interpolation aus der Kolb'schen Tabelle berechnet; nur für diejenige über 63°, wo die Kolb'sche Tabelle zu grosse Intervalle zeigt, musste auf die Tabelle von Bineau zurückgegriffen werden. Für die concentrirteste angewendete Säure, diejenige von 1.840 Volumgewicht bei 15°, konnte auch die Bineau'sche Bestimmung nicht angenommen werden, da die Stärke dieser Säure bei mehrmaliger genauer Bestimmung nicht = 97 pCt., sondern = 95.4 pCt. SO_4H_2 gefunden wurde. Bekanntlich ist bei den Säuren über 93 pCt. die Abweichung der Volumgewichte für eine ziemlich bedeutende Aenderung in der Stärke so gering, dass die erstere gar nicht mehr als Maass der letzteren benutzt werden kann, und eine direkte Analyse eintreten muss. Gerade die Siedepunkte werden es vermuthlich jetzt ermöglichen, eine schnellere Bestimmung dieser höchsten Concentrationen, wie sie in den Fabriken sehr erwünscht ist, vorzunehmen; freilich wird man dabei ebenfalls stets den Quecksilberfaden ganz im Dampf halten müssen.

In der unten folgenden Tabelle I sind die beobachteten Siedepunkte (welche durchgängig, mit Ausnahme der allerniedrigsten, erheblich über den Dalton'schen stehen) und der (auf 0° reducirte) Barometerstand angegeben. Eine Reduction der Siedepunkte auf


340°C
320
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100°
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100%
Procent S O4 H2

760 Mm. Druck ist nicht ausgeführt worden, da die Spannungen aller dieser verschiedenen Gemische von Säure und Wasser in der Nähe ihres Siedepunktes unbekannt sind und es in der That höchst unwahrscheinlich ist, dass dieselben sich nach der gewöhnlich angewendeten Reductionsformel (1° C. für je 27 Mm. Druck-Unterschied) verhalten; wahrscheinlich sind bei diesen hohen Siedetemperaturen die Abweichungen für Druckschwankungen viel geringer, wenn man nach der Analogie der viel grösseren Abweichungen in den Spannungen bei sehr niedrig siedenden Körpern (z. B. Aether) urtheilen darf.

Die beobachteten Siedepunkte sind ferner in der nebenstehenden Tafel als Ordinaten aufgetragen worden, während die Abscissen von den Procentgehalten der Gemische an SO_4H_2 gebildet werden. Es ergiebt sich daraus eine von einer parabolischen Curve sehr wenig abweichende Linie; nur zwei Beobachtungen (für 59.4 und 65.2 pCt.) stehen irgend erheblich über der Curve und sind hier nicht berücksichtigt worden, da die ganz in ihre Nähe fallenden anderweitigen Bestimmungen einen Beobachtungsfehler bei jenen beiden abweichen-

Tabelle I.

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur °C.	Volumgewicht reducirt auf 15° C.	Entsprechender Gehalt an SO_4H_2	Beobachtet. Siedepunkt °C.	Barometerstand reducirt auf 0°
1.8380	17	1.8400	95.3 pCt.	297	718.8
1.8325	16.5	1.8334	92.8	280	723.9
1.8240	15.5	1.8245	90.4	264	720.6
1.8130	16	1.8140	88.7	257	726.0
1.7985	15.5	1.7990	86.6	241.5	720.1
1.7800	15	1.7800	84.3	228	720.5
1.7545	16	1.7554	81.8	218	726.0
1.7400	15	1.7400	80.6	209	720.6
1.7185	17	1.7203	78.9	203.5	725.9
1.7010	18	1.7037	77.5	197	725.2
1.6750	19	1.6786	75.3	185.5	725.2
1.6590	16	1.6599	73.9	180	725.2
1.6310	17	1.6328	71.5	173	725.2
1.6055	17	1.6072	69.5	169	730.1
1.5825	15	1.5825	67.2	160	728.8
* 1.5600	17	1.5617	65.4	158.5	730.1
1.5420	17	1.5437	64.3	151.5	730.1
* 1.4935	18	1.4960	59.4	143	730.1
1.4620	17	1.4635	56.4	133	730.1
1.4000	17	1.4015	50.3	124	730.1
1.3540	17	1.3554	45.3	118.5	730.1
1.3180	17	1.3194	41.5	115	730.1
1.2620	17	1.2633	34.7	110	732.9
1.2030	17	1.2042	27.6	107	732.9
1.1120	17	1.1128	15.8	103.5	732.9
1.0575	17	1.0580	8.5	101.5	735.0

Tabelle II.
(Berechnet durch graphische Interpolation.)

pCt. SO_4H_2	Siede-punkt	pCt. SO_4H_2	Siede-punkt	pCt. SO_4H_2	Siede-punkt	pCt. SO_4H_2	Siede-punkt
5	101°	45	118.5°	70	170°	86	238.5°
10	102	50	124	72	174.5°	88	251.5
15	103.5°	53	128.5	74	180.5	90	262.5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106.5	*60	141.5	78	199	92	274.5
30	108	*62.5	147	80	207	93	281.5
35	110	65	153.5	82	218.5	94	288.5
40	114	67.5	161	84	227	95	295

den Bestimmungen vermuthen lassen; die letzteren sind in der Tabelle I mit einem Stern bezeichnet. Oben ist dann noch Marignac's Bestimmung mit aufgenommen worden, welche in meine Curve, wie man sieht, vollkommen hineinpasst.

Aus der Curve (oder vielmehr einem bedeutend grösser angelegten Exemplar derselben) sind dann durch graphische Interpolation die Zahlen der Tabelle II berechnet worden. Auch hier sind jene Ziffern, welche in der Nähe der oben erwähnten, verworfenen Beobachtungen stehen, mit Sternen bezeichnet, obwohl sie wahrscheinlicher sind, als jene Beobachtungen selbst.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

88. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren.

I. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus jedem der kürzlich von mir beschriebenen vier Xylenole wird durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd je eine Oxytoluylsäure und eine Oxyphtalsäure erhalten.

Ich bin mit der Untersuchung dieser Säuren beschäftigt und hoffe, durch Hinzunahme anderweitiger Reactionen die vollständige Reihe der möglichen Isomeren darstellen und ihre Constitution bestimmen zu können, um damit für die Ortsbestimmung in anderen Benzolderivaten mit mehr als zwei verschiedenartigen Seitenketten eine weitere, leicht zu verwerthende Grundlage zu schaffen.

Meine heutige Mittheilung bezieht sich auf diejenigen Oxysäuren, welche auf dem angegebenen Wege aus dem flüssigen (1, 3, 4) Metaxylenol erhalten werden.

Wird dieses Xylenol mit der drei- bis vierfachen Menge Kaliumhydroxyd geschmolzen und längere Zeit unter Umrühren auf einer

Temperatur erhalten, welche nicht viel über die zur Darstellung des Xylenols erforderliche hinauszugehen braucht, so giebt sich die Oxydation des letzteren dadurch zu erkennen, dass die Menge des anfangs als dickflüssige Masse an die Oberfläche tretenden Xylenolkaliums sich allmälig verringert.

Die nach zwei bis drei Stunden fast homogen gewordene Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Flüssigkeit wurden dann durch Schütteln mit Sodalösung die Säuren aufgenommen und aus der abgehobenen Aetherschicht der unverändert gebliebene Theil des Xylenols wiedergewonnen.

Aus der alkalischen Lösung der Säuren fällte überschüssige Salzsäure die letzteren in flockig krystallinischem Zustande. Das Ganze wurde im Dampfstrom destillirt. Es verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen eine Säure, die zum Theil schon beim Erkalten des Destillats herauskrystallisirte. Mit Eisenchlorid gab das Destillat eine zu Anfang der Destillation sehr intensive violette Färbung. Erst als diese Färbung nicht mehr eintrat, wurde die Destillation unterbrochen, das gesammte, schwach alkalisch gemachte Destillat auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit Salzsäure übersättigt, wodurch in reichlicher Menge eine krystallinische Säure gefällt wurde.

Der Schmelzpunkt der getrockneten, noch nicht weiter gereinigten Säure lag bei 146—148°.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildete die Säure sehr lange, flache, biegsame Nadeln, die nunmehr bei 149° schmolzen.

Die später aus ihrem mehrfach umkrystallisirten Bariumsalz wieder abgeschiedene Säure zeigte ebenfalls diesen Schmelzpunkt von 149° (corrigirt 151°).

Bei der Analyse gaben 0.2492 Gr. der geschmolzenen Säure 0.5776 Gr. CO_2 und 0.1286 Gr. H_2O, entsprechend 63.21 pCt. Kohlenstoff und 5.73 pCt. Wasserstoff, während die Formel der Oxytoluylsäuren 63.13 pCt. und 5.26 pCt. verlangt.

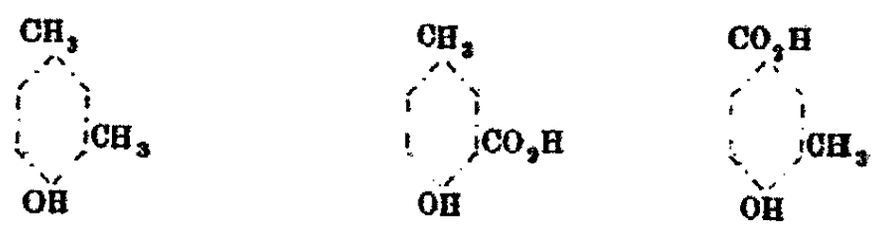
In Alkohol und Aether ist diese Oxytoluylsäure sehr leicht löslich. Wasser löst sie in der Kälte nur wenig, in der Hitze sehr viel reichlicher. Aus der heissen Lösung in Petroleumäther wird die Säure beim Erkalten in langen, feinen Nadeln fast bis auf die letzte Spur ausgeschieden. Mit Eisenoxydsalzen giebt die wässrige Lösung der Säure oder ihrer Salze eine intensiv blauviolette Färbung.

Das Bariumsalz, $(C_8H_7O_3)_2Ba + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in grossen, meist baumförmig verzweigten Gruppen dicht verwachsener, silberglänzender Blättchen.

Das normale Kupfersalz, dessen Lösung durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Kupfersulfat erhalten wurde, zersetzt sich sehr leicht. Aus der anfangs grasgrünen, in mässiger Wärme eingeengten Lösung

krystallisirt zunächst freie Säure, dann, bei weiterem Verdunsten im Vacuum, ein basisches Salz, welches kleine, runde Gruppen dunkelgrüner Nadeln bildet, sich in Wasser nur sehr schwer wieder löst und beim Kochen damit in ein noch basischeres grüngelbes Salz übergeht. Das Kupfersalz verhält sich also ähnlich, wie das der Salicylsäure.

Da diese Oxytoluylsäure sich von dem flüssigen (1, 3, 4) Metaxylenol ableitet, kommen für ihre Constitution nur zwei Formeln in Betracht:



Flüssiges Metaxylenol. Oxytoluylsäuren.

Dass meine bei 149° schmelzende Säure nicht etwa ein Gemenge von beiden Isomeren sei, wurde erwiesen durch die vollständige Constanz ihres Schmelzpunkts nach fractionirter Krystallisation der Säure selbst oder ihres Bariumsalzes, ferner dadurch, dass, wenn durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr ein kleiner oder grosser Theil der Säure zerstört wurde, der unangegriffene Theil in jeder Beziehung mit der ursprünglichen Säure übereinstimmte.

Durch solches Erhitzen mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure wird die Säure bei 160—165° noch nicht angegriffen; bei 165—170° wird sie sehr langsam, bei 180—185° schnell und glatt in Kohlensäure und ein Kresol gespalten.

Dieses Kresol wurde getrennt, seine ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und durch Chlorcalcium getrocknet, worauf nach dem Abdestilliren des Aeters das Kresol vollständig zwischen 199 und 202° überging. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.)

Es erstarrte in der Kälte vollständig zu einer schneeweissen, langfasrig krystallinischen Masse, oder, bei langsamem Erkalten des noch Spuren von Aether enthaltenden Destillats, zu grossen, harten rhombischen Tafeln. Sein Schmelzpunkt lag bei 35°.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wurde das Kresol leicht oxydirt. Die dabei entstandene Oxybenzoësäure krystallisirte aus heissem Wasser in kleinen, sternförmig vereinten Prismen, welche Krystallwasser enthielten und bei 100° verwitterten. Die wasserfreie Säure schmolz bei 210° unter theilweiser Spaltung in Phenol und Kohlensäure. Die wässrige Lösung der Säure gab mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit braunrother Farbe löste.

Die Säure war also Paraoxybenzoësäure, das Kresol somit, wie schon aus seinen Eigenschaften geschlossen werden musste, Parakresol, und die bei 149° schmelzende Oxytoluylsäure selber diejenige, deren Constitution durch die erste der oben gegebenen Formeln ausgedrückt wird.

Diese Oxytoluylsäure ist danach zweifellos identisch mit derjenigen, welche Engelhardt und Latschinoff[1]) durch die Kolbe'sche Reaction aus ihrem α-Kresol (Parakresol) darstellten, und für welche sie den Schmelzpunkt zu 147—150° angaben. Dieselbe Säure ist bereits von den genannten Chemikern[2]) durch Schmelzen von rohem xylolsulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd gewonnen worden, und in der Voraussetzung, dass sie hier aus einem Metaxylenol entstanden sei, hat schon Fittica[3]) für diese Oxytoluysäure diejenige Constitution für wahrscheinlich erklärt, welche nunmehr bewiesen ist

Ich muss an dieser Stelle auf eine auffallende Umsetzung hinweisen, welche bei jener Beweisführung hätte irreleiten können. Wenn nämlich das Calciumsalz der hier beschriebenen Oxytoluylsäure mit überschüssigem Kalk destillirt wird, so entsteht nicht Parasondern Orthokresol. Ich habe zwar dieses Orthokresol nicht weiter gereinigt, sondern es nur als eine noch gelbliche, bei 0° erstarrende und schon gegen 15° wieder flüssig werdende Masse erhalten, aber beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gab es keine Spur von Paraoxybenzoësäure, sondern ausschliesslich Salicylsäure, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gereinigt und an ihrem Schmelzpunkt (154° nach einmaligem Umkrystallisiren), an der Violettfärbung mit Eisenchlorid, endlich durch Vergleichung der Strontiumsalze, mit voller Sicherheit erkannt werden konnte.

Die beim Schmelzen des flüssigen Metaxylenols mit Kaliumhydroxyd neben der Oxytoluylsäure entstehende Oxyisophtalsäure wird, nachdem die erstere mit Wasserdämpfen vollständig abdestillirt ist, beim Erkalten des Destillationsrückstandes als kaum krystallinisches, meistens noch stark gefärbtes Pulver ausgeschieden. Die vollständige Reinigung gelingt auf folgendem Wege. Die rohe Säure wird in alkoholischer Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt, dann, nach Zusatz von Wasser und reinem, kohlensauren Barium, zur Trockne verdampft. Die aus dem Rücktand erhaltene Lösung des oxyisophtalsaueren Bariums liefert dieses Salze als eine ziemlich leicht lösliche, zunächst nur undeutlich krystallinische Masse. Man setzt dasselbe in das sehr gut krystallisirende Natriumsalz um, reinigt

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 622.
[2]) Ebendaselbst 1869, S. 712.
[3]) Diese Berichte VII, 928.

dieses vollends durch Umkrystallisiren und fällt seine Lösung durch Salzsäure.

Sehr zweckmässig kann man auch die Unlöslichkeit der Oxyisophtalsäure in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol zu ihrer völligen Reinigung benutzen, indem man in die concentrirte alkoholische Lösung der noch unreinen Säure Salzsäuregas einleitet und die dadurch ausgeschiedene reine Säure abfiltrirt.

Die so erhaltene Oxyisophtalsäure bildet, aus ihrer verdünnten, heissen, wässrigen Lösung langsam abgesetzt, ziemlich lange, farblose Nadeln. Im einfachsten Falle werden diese nadelförmigen Krystalle unterm Mikroskop als sehr spitzwinklige rhombische Blättchen erkannt. Meistens aber, und namentlich wenn die Säure noch nicht durchaus rein ist, sind diese Nadeln zu zweigartigen Gruppen vereinigt, oder sie treten zu zweien unter einem Winkel von etwa 60° gekreuzt auf, oder je zwei Nadeln lagern sich parallel ihrer Längsachse zusammen und bilden Zwillinge, die ich nur mit denselben Worten beschreiben könnte, welche H. Ost auf seine aus Salicylsäure erhaltene „Ortho-Phenoldicarbonsäure" anwendet. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Aus warmem, verdünntem Weingeist kann die Oxyisophtalsäure in derberen kleinen prismatischen Krystallen erhalten werden.

In kaltem Wasser ist sie äusserst schwer löslich; bei 100° löste sich meine Säure in 155—160 Theilen Wasser Alkohol löst sie sehr leicht, Aether weniger reichlich, Chloroform gar nicht.

Die kalte wässrige Lösung wird trotz ihrer grossen Verdünnung durch Eisenchlorid intensiv kirschroth (durchaus nicht violett) gefärbt. Diese Färbung verschwindet nicht bei anhaltendem Kochen; sie entsteht auch in einer mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung.

In concentrirten Lösungen oxyisophtalsaurer Salze verursacht Eisenchlorid eine rothbraune Fällung, die sich in reichlicher zugesetztem Wasser mit jener kirschrothen Farbe auflöst.

Beim Erhitzen der ganz reinen Säure auf 200° erleidet diese keinerlei Veränderung; gegen 220° erst konnte spurweise Sublimation wahrgenommen werden. Die sublimirte Säure bildet deutliche, stark glänzende Krystallblättchen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 283—285° (corrigirt). Bei etwa 295° tritt unter Bräunung deutliche Zersetzung ein.

0.1986 Gr. der Säure gaben bei der Verbrennung 0,3825 Gr. CO_2 und 0.0662 Gr. H_2O, entsprechend 52.52 pCt. Kohlenstoff und 3.70 pCt. Wasserstoff. (Die Formel der Oxyphtalsäuren verlangt 52.74 und 3.29 pCt.)

Das Natriumsalz krystallisirt beim Erkalten seiner concentrirten heissen Lösung sehr leicht und schön in langen, flachen Nadeln. Bei einer nicht weit über 0° liegenden Temperatur erstarrt

die warm gesättigte Lösung fast vollständig zu einer langstrahlig krystallinischen Masse. Das Salz enthält Krystallwasser, welches es an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam und nur zum Theil, in gelinder Wärme aber, oder im Vacuum über Schwefelsäure unter Zerfallen der Krystalle allmälig vollständig verliert. Das ganz entwässerte Salz löst sich in kaltem Wasser nur langsam wieder auf.

Das Bariumsalz bildet im ganz reinen Zustande deutliche kleine Nadeln. So lange es nicht vollständig gereinigt ist, scheidet es sich beim Erkalten seiner concentrirten Lösung in dichten, warzenförmigen Gruppen aus, die erst bei starker Vergrösserung als aus kleinen Nadeln bestehend erkannt werden und ihrerseits meistens zu baumförmig verästelten Figuren an einander gereiht sind.

Das Cadmiumsalz ist in der Kälte einigermaassen schwer löslich, so dass es, wenn concentrirte heisse Lösungen von Cadmiumsulfat und dem Natriumsalz zusammengebracht werden, sich beim Erkalten ausscheidet. Es bildet zu Büscheln vereinigte, kurze, spiessige Nadeln.

Auf ähnliche Weise lässt sich das Kobalt- und das freilich leichter lösliche Kupfersalz herstellen.

Das Kobaltsalz bildet hell rosenrothe, lange, flache Nadeln, welche sich beim Entwässern dunkelblau färben.

Das Kupfersalz scheidet sich in undeutlich krystallinischen rundlichen Gruppen aus.

Das Silbersalz bildet einen voluminösen, schwer abzufiltrirenden Niederschlag.

Das saure Silbersalz wird aus der mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzten, heiss gesättigten Lösung der Säure beim Erkalten in kleinen, wasserfreien Nadeln abgeschieden.

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die Lösung der Oxyisophtalsäure in den betreffenden Alkoholen habe ich den Dimethyl- und den Diäthyläther dargestellt.

Wenn die Lösungen einigermaassen concentrirt sind, scheidet sich dabei zunächst ein grosser Theil der Säure als krystallinisches Pulver wieder ab. Nach einiger Zeit wurde die Lösung des entstandenen Aethers von dieser unveränderten Säure abgegossen, durch Erhitzen von dem grössten Theil der Salzsäure befreit und allmälig mit kleinen Mengen Wasser versetzt. Bei dieser Verdünnung nimmt die Löslichkeit der Aether viel rascher ab, als die der Säure selbst, so dass die ersteren sich als sofort krystallinische Massen abscheiden. Sie wurden dann durch Destillation mit Wasserdämpfen vollends gereinigt.

Der Dimethyläther krystallisirt namentlich aus etwas verdünntem Methylalkohol ausgezeichnet schön in grossen, flachen Nadeln, die bei 96° schmelzen.

Der Diäthyläther krystallisirt beim Erkalten seiner mässig warmen wässrigen Lösung in locker verfilzten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°.

Das Amid, $C_6H_3.OH.(CONH_2)_2$, entsteht aus den Aethern schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie mit alkoholischem Ammoniak übergiesst. Um die Reaction zu vollenden, erhitzte ich einige Zeit auf 100°, verdunstete die Flüssigkeit und löste den Rückstand in viel heissem Alkohol. Beim Erkalten schied sich das Amid in mikroskopischen rhombischen Blättchen aus, die denen der Harnsäure ähnlich sind. Es ist in heissem Alkohol schwer löslich, in kaltem und in Wasser fast unlöslich.

Es schmilzt unverändert bei 250°.

0.1478 Gr. des Amids gaben 19.0 Cc. Stickstoff (bei 8° und 770 Mm.), entsprechend 15.72 pCt. Stickstoff. Die Formel des Amids verlangt 15.55 pCt.

Die Constitution der hier beschriebenen Oxyisophtalsäure ergiebt sich aus derjenigen des flüssigen Metaxylenols, d. h. ihre Seitenketten befinden sich in der Stellung 1, 3, 4.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure lässt sich eine successive Abspaltung der beiden Carboxylgruppen nicht bewirken, sondern es tritt ihre Abspaltung (gegen 180°) gleichzeitig ein. Das entstehende Phenol findet sich nach der Reaction nur zum Theil unverändert vor; ein andrer Theil desselben bildet mit der noch nicht zersetzten Säure einen dem Aurin ähnlichen Farbstoff, der aus Alkohol in Nadeln mit schön grünem Metallreflex krystallisirt und mit Alkalien eine prachtvoll rothe Färbung giebt.

Die Säure ist zweifellos identisch mit der von Ost[1]) aus Salicylsäure und Kohlensäure erhaltenen „Orthophenoldicarbonsäure". Die abweichende Angabe, dass letztere mit Eisenchlorid eine röthlichviolette Färbung gebe, kann wohl auf eine spurweise Verunreinigung der Ost'schen Säure zurückgeführt werden.

Identisch mit der hier beschriebenen Säure ist ferner die α-Oxyisophtalsäure, welche Tiemann und Reimer[2]), während ich mit diesen Untersuchungen bereits beschäftigt war, durch Oxydation ihrer Para-Aldehydosalicylsäure und ihrer Ortho-Aldehydoparaxybenzoësäure erhielten und damit für sie die Stellung 1, 3, 4 feststellten. Vergleichenden Beobachtungen entnahmen diese Chemiker ebenfalls die Identität ihrer Säure mit der von Ost dargestellten.

So wie durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd aus dem flüssigen Metaxylenol die bei 149° schmelzende Oxytoluylsäure und die α-Oxyisophtalsäure entsteht, so bildet sich auf gleiche Weise aus dem Para-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 14, 103.
[2]) Diese Berichte X, 1571.

xylenol eine bei 174° schmelzende Oxytoluylsäure und die bereits von Burkhardt beschriebene Oxyterephtalsäure, aus dem 1, 2, 4 Orthoxylenol eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure und eine Oxyphtalsäure, die mit der von Baeyer dargestellten nicht identisch ist. Auf diese Säuren wird sich meine nächste Mittheilung beziehen.

---

89. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber die specifische Wärme des Berylliums.

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Beryllium steht unter den Elementen ziemlich einzeln da. Obgleich es sowohl mit dem Aluminium als mit den Elementen der Magnesiumgruppe vielerlei Aehnlichkeiten zeigt, ist die Analogie nirgendswo so entscheidend, dass man es unbedingt der einen oder anderen Reihe zuzählen kann. Auch durch die Untersuchung der Berylliumverbindungen lässt es sich nicht entscheiden, ob das Berylymoxyd

$$Be_2O_3 \text{ oder } BeO$$

zu schreiben ist. Der ersteren Ansicht huldigte bekanntlich Berzelius und die wichtigen Gründe, die er dafür anführte [1]), sind niemals widerlegt worden. Dennoch hat man sich allgemein in neuerer Zeit für die letztere Ansicht erklärt, nachdem Audejeu [2]) nachgewiesen, dass die Formeln vieler Berylliumverbindungen danach einfacher geschrieben werden können. Natürlich haben die Forscher immer danach gesucht, eine Isomorphie mit dem Beryllium und irgend einem anderen Element aufzufinden und man hat eine solche einerseits in der Krystallform der krystallisirten Thonerde und Beryllerde, andererseits in einem Zusammenkrystallisiren von Berylliumsulfat mit Magnesiumsulfat u. s. w. zu finden geglaubt. Debray [3]) hat aber bemerkt, dass das Berylliumoxyd ebenso gut in seiner Krystallform mit dem Zinkoxyd als mit der Thonerde übereinstimmt und das angebliche [4]) Zusammenkrystallisiren von Berylliumsulfat mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumreihe findet in Wirklichkeit nicht [5]) statt. Man kann deshalb die endgültige Entscheidung über die Formel der Berylliumverbindungen und über die wahre Grösse des Atomgewichts desselben nur von einer Bestimmung der specifischen Wärme des Metalles erwarten und eine solche wäre wahrscheinlich längst schon unternommen worden, wenn nicht die Darstellung des metallischen

---

[1]) Lehrbuch der Chem. 5. Aufl. III. Bd, S. 1226.
[2]) Ann. d. Phys. u. Chem. LVI, 3.
[3]) Ann. de chim. et de phys. XLIV, 37.
[4]) Klatzo, Journ. f. prakt. Chem. CVI, 235.
[5]) Marignac, Arch. d. scienc. phys. et natur. XLVI, 193.

Berylliums in so reinem Zustand, dass man an dem Präparat die physikalischen Eigenschaften des Elementes studiren konnte von ausserordentlichen Schwierigkeiten begleitet wird.

Im letzten Jahre erschien eine vorläufige Mittheilung von Hrn. Reynold über die spec. Wärme des Berylliums. Der Verfasser hatte das Metall nach dem Vorgang von Wöhler, Debray u. M. durch Reduction von gasförmigen Chlorberyllium mit Natrium dargestellt und durch einen vorläufigen Versuch die specifische Wärme des Elementes übereinstimmend mit dem jetzt allgemein angenommenen Atomgewicht Be = 9.4, wonach Beryllium ein zweiwerthiges Metall wäre, gefunden.

Seit einigen Jahren mit der Reindarstellung der seltenen Metalle und der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften derselben beschäftigt [1]), hatten wir über die Natur des Berylliums Erfahrungen gemacht, die mit dem Resultat der Reynold'schen Untersuchung wenig übereinstimmend waren.

Wir beeilten uns deshalb unsere Untersuchung über das Beryllium zu vollenden, um die so lange unsichere Frage über die wahre spec. Wärme und das wahre Atomgewicht desselben ausser allen Zweifel zu setzen. Wir geben in dem Folgenden nur eine Uebersicht unserer Resultate, welche nächstens in einer wissenschaftlichen Zeitschrift ausführlicher erscheinen werden.

Wir haben das Beryllium auch durch Reduction aus Chlorberyllium mit Natrium dargestellt, obgleich wir dabei einen von unseren Vorgängern ganz verschiedenen Weg einschlugen. Es lässt sich nach unseren Erfahrungen das Beryllium in keiner anderen Weise erhalten, denn alle unsere Versuche, das Metall durch Elektrolyse aus schmelzendem Chlorberyllium zu isoliren, scheiterten an dem Umstand, dass geschmolzenes Chlorberyllium auch für einen sehr starken Strom undurchdringlich ist. Chlorberyllium leitet also nicht die Elektricität, ein Umstand, der vielleicht noch unbekannt sein mag. Als wir aus concentrirter wässeriger Lösung von salzsaurer Beryllerde mit Quecksilber als Elektrode ein Berylliumamalgam darzustellen suchten, schied sich nichts als Beryllerde ab.

Debray leitete zur Darstellung des Metalls gasförmiges Chlorberyllium in einer Glasröhre über metallisches Natrium, das sich in einem Nachen von Porzellan oder Platin befand. Wir fanden, dass man nach dieser Methode ein äusserst unreines Präparat gewinnt, denn die Glas-, Porzellan- oder Platingefässe, in denen die Reduction geschieht, werden stark angegriffen, beinahe zerstört und das erhaltene Metall ist nur ein hellgraues Pulver, stark mit Silicium, Aluminium u. s. w. verunreinigt. Wir fanden auch, dass Eisen das einzige Material ist,

[1]) Diese Berichte VIII.

das bei dieser Operation widerstandsfähig ist und darauf gründeten wir folgendes Verfahren.

Ein massiver Cylinder aus weichem Eisen wurde auf der Drehbank ausgebohrt, so dass aus demselben ein hohler Cylinder mit sehr starken Wänden (etwa 3 Centimeter) entstand, der mit einer eisernen Schraube luftdicht verschlossen werden konnte. In denselben wurde schmelzendes Chlorberyllium eingegossen und darauf ein cylindrisch gegossenes Stück Natrium gelegt. Die Mengen von Chlorberyllium und Natrium waren so gewählt, dass von dem letzteren ein geringer Ueberschuss vorhanden war. Darauf wurde der massive eiserne Schraubendeckel, welcher mit übergreifenden, genau auf den Cylinder passenden Kanten versehen war, erwärmt aufgeschraubt, wodurch ein vollständiger Luftabschluss erreicht wurde, und danach der ganze Apparat in einem Windofen bis auf Rothglühhitze erhitzt.

Als der Apparat nachher geöffnet wurde, fanden wir, dass die Umsetzung eine vollkommene gewesen, der Cylinder enthielt eine weisse Masse von geschmolzenem Chlornatrium und in dem oberen Theil desselben hatte sich das metallische Beryllium als ein Gewebe von glänzenden mikroskopischen Krystallen angesammelt. Der eiserne Cylinder war sichtbar ganz unversehrt geblieben. Als ein anderes Mal der Cylinder anhaltend bis zum Weissglühen erhitzt wurde, fand man die Wände desselben angegriffen und im unteren Theil der Schmelze eine schwere, krystallinische Legirung von Beryllium mit Eisen, welche ein spec. Gewicht von 4.837 hatte.

Das Material, woraus das krystallisirte metallische Beryllium in obiger Weise gewonnen wurde, stammte aus gepulvertem, unedlen Smaragd, der durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat in grossen Graphitkugeln in der Hitze eines Porzellanofens aufgeschlossen wurde. Nachdem die Thonerde durch Krystallisation als Alaun grösstentheils entfernt war, wurde die Beryllerde in Ammoniumcarbonat aufgenommen und durch Kochen der Lösung wieder gefällt. Diese Operation, mehrmals wiederholt, lieferte eine Beryllerde, welche ausser Spuren von Calcium keine anderweitige Verunreinigungen enthielt. Als durch Glühen mit Kohle im Chlorstrom dann Chlorberyllium dargestellt wurde, blieb alles Calcium als Chlorcalcium zurück und wenn das Metall, wie wir später zeigen werden, eine kleine Menge Eisen enthält, so rührt dies nicht von dem Material, sondern von der Bereitung des Metalls im Eisengefäss her. Leider wird, wenn Beryllium oder Beryllerde und Kohle im Glasrohr mit Chlor geglüht werden, das Glas immer ein wenig angegriffen und nimmt ein porzellanartiges Aussehen an und dadurch erhält unser Metall eine sehr geringe Verunreinigung an Kieselsäure. Ausserdem enthält jedes durch Natrium reducirte Metall immer etwas Oxyd. Von anderen Beimengungen

aber ist das von uns dargestellte Metall vollkommen frei. Wir werden nun die Eigenschaften desselben näher angeben.

Das Metall bildet eine Masse von meistens mikroskopischen, aber bisweilen auch ohne Vergrösserung deutlich sichtbaren prismatischen Krystallen oder dendritische Aggregate von der Farbe und dem Glanze des Stahls. Es wurden auch geschmolzene Kugeln von Metall gefunden, wovon einige sogar einen Durchmesser von 2 Mm. hatten. An der Luft ist das Metall unveränderlich, entwickelt mit Wasser kein Wasserstoffgas, auch nicht beim Kochen, in verdünnten Säuren wie in alkalischen Hydraten ist es aber unter lebhafter Wasserstoffentwickelung besonders in der Wärme löslich. Selbst in der Rothglühhitze wird das Metall weder von Sauerstoff-, noch von Schwefelgas angegriffen, verbrennt aber im Chlorstrom erhitzt, unter lebhaftem Erglühen zu Chlorberyllium und etwas Eisenchlorid, eine kleine Menge Beryllerde hinterlassend.

Die Analyse des Metalls ergab folgendes Resultat:

1) 0.2013 Gr. Metall gaben in Salpetersäure gelöst einen Rückstand von 0.002 Gr. Kieselerde und die Lösung nach Abdampfen und Glühen 0.508 Gr. etwas gelblich gefärbtes Oxyd.

2) 0.3932 Gr. Metall wurden in verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom gelöst und brauchten 1.40 Cc. einer Chamäleonlösung, wovon 100 Cc. 0.5873 Gr. Eisen entsprachen.

3) 0.2469 Gr. Metall, im Chlorgas verbrannt, ergaben einen Rückstand von 0.0267 Gr. Beryllerde und Kieselsäure.

Die procentische Berechnung ergiebt:

Kieselsäure	0.99
Eisen	2.08
Beryllerde	9.84
Beryllium	87.09
	100.00.

Berechnet man die Oxydmenge, welche ein Material von dieser Zusammensetzung geben muss, so erhält man für die in Analyse 1) angewandte Quantität 0.2013 Gr. Metall

Kieselsäure	0.00200 Gr.
Eisenoxyd	0.00599 -
Beryllerde	0.01981 -
Beryllerde aus Beryllium	0.48017 -
	0.50797 Gr.

Die in Analyse 1) wirklich gefundene Oxydmenge betrug 0.5100 Gr. Das specifische Gewicht dieses Metalls wurde bei 9° C. zu 1.9101 gefunden. Reducirt man das gefundene specifische Gewicht auf das wirklich in dem Gemenge vorhandene reine Beryllium, so erhält man [spec. Gew. von Beryllerde = 3.0, Eisen = 7.5, Kieselsäure = 2.3]

berechnetes spec. Gew. des Berylliums = 1.64.

Die specifische Wärme des Metalls wurde mit dem Eiscalorimeter von Bunsen bestimmt. Das ursprüngliche von Bunsen angegebene Verfahren, das Instrument durch Eintauchen in reinen Schnee auf einer constanten Temperatur von 0° zu halten, erlaubt nach unserer Erfahrung keine genauen Messungen. Wir haben deshalb nach dem Verfahren von Schuller und Wartha das Instrument in Wasser eingesenkt, das durch eine an den Wänden des äusseren Gefässes angefrorne dicke Eiskruste auf 0° gehalten wurde. Auch in diesem Fall lässt sich der Einfluss der Umgebung auf das Instrument bemerken, sobald die Zimmertemperatur 2 bis 3° über 0° ist. Ist die Temperatur der Umgebung aber geringer, so wird der Ausschlag des Quecksilberfadens völlig constant und ändert sich auch Tage lang nicht um einen Scalentheil. In diesem Fall ist das Instrument einer sehr grossen Genauigkeit fähig. Es wurden zuerst die Constanten des Apparates bestimmt.

0.3164 Gr. Wasser entsprachen

Versuch 1.	550.12 Scalentheilen	}	1 Calorie
- 2.	549.19 -	}	= 17.370 Scalenth.

0.8463 Gr. Glas entsprachen

Versuch 1.	292.24 Scalentheilen	}	spec. Wärme
- 2.	292.10 -	}	des Glases = 0.1987

Da das dargestellte Berylliummetall 9.84 pCt. Beryllerde enthielt, war es durchaus nothwendig, die spec. Wärme derselben genau zu kennen. Dieselbe ist früher von Hermann gefunden zu 0.2637.

Da diese Bestimmung uns nicht zuverlässig erschien, haben wir dieselbe mit Hülfe des Eiscalorimeters wiederholt. Es wurde zu diesem Versuche reine geglühte Beryllerde genommen, wovon 0.3335 Gr.

Versuch 1.	142.80 Scalentheile	= 8.221 Calorien
- 2.	143.56 -	= 8.264 -

entsprechen. Daraus berechnet sich die spec. Wärme der Beryllerde zwischen 0—100° C. zu 0.2471.

Nach dieser Vorbereitung konnten wir zur Bestimmung der spec. Wärme des Metalls schreiten. Es wurden zu diesem Zwecke zwei verschiedene Mengen davon in kleine Glasröhren eingeschmolzen und nach zweistündigem Erhitzen bei 100° in das Calorimeter geworfen.

A. 0.2997 Gr. Metall ergab:

Versuch 1.	201.22 Scalentheile	= 11.573 Calorien
- 2.	202.73 -	= 11.671 -

B. 0.2833 Gr. Metall ergab:

Versuch 3.	185.91 Scalentheile	= 10.703 Calorien
- 4.	188.23 -	= 10.837 -

Nach Versuch 1 brauchen 0.2997 Gr. Metall beim Erhitzen von 0—100° C. 11.573 Cal.; von dieser Wärmemenge brauchen.

0.0295 Gr.	Beryllerde	0.728 Cal.	[spec. Wärme = 0.2471]
0.0062 -	Eisen ...	0.070 -	[- - = 0.1138]
0.0030 -	Kieselerde	0.057 -	[- - = 0.1913]
0.2610 -	Beryllium	10.718 -	
0.2997 Gr.		11.573 Cal.	

Die spec. Wärme des Berylliums wird also nach Versuch 1 = 0.4107. Wiederholt man dieselbe Berechnung bei sämmtlichen Versuchen, so findet man die wirkliche spec. Wärme des metallischen Berylliums und die Atomwärme, wenn das Atomgewicht von Be a = 9.2 b = 13.8 gesetzt wird.

	Spec. Wärme	Atomwärme a = 9.2	Atomwärme b = 13.8
1.	0.4107	3.78	5.67
2.	0.4144	3.81	5.72
3.	0.4001	3.68	5.52
4.	0.4064	3.74	5.60
Mittel	0.4079	3.75	5.63.

Das Beryllium gehört also nicht der Magnesium-, sondern vielmehr der Aluminiumgruppe mit dem Atomgewicht

Be = 13.8, spec. Wärme = 0.4079 an,

die Beryllerde ist ein Sesquioxyd

$$Be_2 O_3$$

und die Ansicht Berzelius' ist also aus dem langjährigen Streite siegreich hervorgegangen.

Upsala, Univers.-Laborat. 22. Februar 1878.

---

90. H. Beckurts und R. Otto: Zur Frage der Bildung von α-Dichlorpropionsäure aus Pyrotraubensäure.

[Aus dem Laborat. d. Polytechnicum (Carolo-Wilhelminum) zu Braunschweig.]

(Verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Nachdem es uns gelungen war, die α-Dichlorpropionsäure mittelst $Ag_2 O$ glatt in α-Monochloracrylsäure und demnächst in Pyrotraubensäure gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Dichlorpropionsäure}}{2 C_3 H_4 Cl_2 O_2} + Ag_2 O = \underset{\text{Monochloracrylsäure}}{2 C_3 H_3 Cl O_2} + H_2 O + 2 Ag Cl$$

und

$$\underset{\text{Monochloracrylsäure}}{2 C_3 H_3 Cl O_2} + Ag_2 O + H_2 O = \underset{\text{Pyrotraubensäure}}{2 C_3 H_4 O_3} + 2 Ag Cl$$

überzuführen [1]), musste begreiflich auch die umgekehrte Reaction unser Interesse erregen, zumal, da die Bildung der α-Dichlorpropionsäure aus Pyrotraubensäure durch einen einfachen, auf Substitution von

[1]) Diese Berichte X, 265.

O durch Cl_2 vermittelst PCl_5 beruhenden Process für die Auffassung der Constitution dieser Säure von entscheidender Bedeutung ist, seitdem die Arbeiten von Böttinger über Pyrotraubensäure [1]), sowie die von uns ausgeführte Synthese derselben aus α-Dichlorpropionsäure nur die Wahl zwischen den Formeln

$$CH_3 \cdots CO \cdots COOH$$

und

$$CH_2 \cdots CH \cdots COOH$$
$$\quad\quad\quad\quad O$$

lassen.

Bekanntlich sind schon von verschiedenen Forschern einschlägige Versuche angestellt worden. Wichelhaus [2]) versetzte Brenztraubensäure allmählig mit einem Ueberschuss von PCl_5, kochte, nachdem sich PCl_3O gebildet, einige Zeit und trug dann das flüssige Produkt nach dem Erkalten, in viel Wasser ein. Der wässrigen Lösung konnte er durch Aether nur Pyrotraubensäure entziehen. Klimenko [3]) erhielt durch allmähliges Eintragen von 4—5 Th. PCl_5 in Pyrotraubensäure und schliessliches Erwärmen bis zur Auflösung des PCl_5 ein Produkt, welches mit 3—4 Volumen Alkohol nach und nach vermischt, auf Zusatz von Wasser den fast reinen bei 160° siedenden Aether derselben Dichlorpropionsäure fallen liess, welche von uns später aus dem bei Einwirkung von Chlor auf Propionitril entstehenden Disubstitute dargestellt und als α-Dichlorpropionsäure [4]) erkannt wurde. Böttinger [5]) wiederholte diese Versuche. Als er zu dem aus 2½ Th. PCl_5 und 1 Th. Säure in einer Kältemischung entstehenden Reactionsprodukte Alkohol fügte, beobachtete er die Entwicklung grösserer Mengen von Chloräthyl, als „auf Rechnung der vorhandenen HCl und des Alkohol gesetzt werden konnten“ und das Auftreten von CO_2. Bei der nachherigen Destillation im Wasserbade traten abermals beträchtliche Mengen von C_2H_5Cl und etwas CO_2, sowie eine bei 70° siedende Flüssigkeit, deren Hauptbestandtheil Essigäther war, auf, und es hinterblieb ein dunkler Syrup, dessen in Wasser unlöslicher Theil „in der That der Aether von Klimenko war“. Er wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. v. Richter [6]) gelang es weder bei Innehaltung der Böttinger'schen Versuchsbedingungen, noch bei Anwendung von 3 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Säure den Aether der Dichlorpropionsäure in solcher Menge zu erhalten, „dass daraus ein sicherer Schluss auf die Structur der

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 188, S. 293.
[2]) Ueber organische Säuren mit 3 Atomen Kohlenstoff. Ann. Chem. Pharm. Bd. 148, S. 1.
[3]) Ueber die Einwirkung von PCl_5 auf Pyrotraubensäure. Diese Ber. III, 465.
[4]) Diese Ber. IX, S. 1593.
[5]) Ebendas. VI, 893.
[6]) Diese Berichte X, 679: Untersuchungen über Ketonsäuren I.

Brenztraubensäure hätte gezogen werden können". Aus 100 Gr. Säure erhielt er durch vielfache fractionirte Destillation 3 Gr. einer bei 155—160° siedenden, 38.8 pCt. Cl enthaltenden Flüssigkeit. Die bei 160—165° siedende Fraction, deren Menge nur 2 Gr. betrug, enthielt 43.3 pCt. Cl. Ob hier der gesuchte Aether, welcher 41.5 pCt. Cl verlangt, vorlag, wagt Richter nicht zu entscheiden, macht aber darauf aufmerksam, dass er auch ein Gemenge mit Dichloressigäther (Cl-Gehalt 45.2 pCt., Siedep. 156—157°) unter Händen gehabt haben könnte, da dessen Entstehung in Anbetracht des von ihm beobachteten Auftretens von CO bei der Reaction nicht unmöglich sei. Der von derselben Seite an Klimenko und Böttinger ergangenen Aufforderung zu einer näheren Angabe der Versuchsbedingungen und der Menge des entstehenden Aethers ist Letzterer schliesslich durch die Erklärung nachgekommen, dass er aus 20 Gr. Brenztraubensäure circa 2 Gr. einer Flüssigkeit erhalten habe, die er, „weil sie um 160° siede, für den Aether von Klimenko halte". Das Auftreten von CO bei der Reaction habe er nicht beobachten können [1]).

Bei Lage der Sache, und da namentlich Klimenko, der wohl unzweifelhaft, wie aus der fast völligen Uebereinstimmung der von ihm in Betreff des Aethers der α-Dichlorpropionsäure und deren Amid angegebenen Eigenschaften mit den später von uns ermittelten zu entnehmen ist, jene Verbindungen im Zustande fast völliger Reinheit unter Händen hatte, sich bislang nicht bewogen gefunden hat, nähere Angaben über seine Versuche zu machen, glaubten wir uns berechtigt, die Reaction in den Kreis unserer Untersuchungen hineinzuziehen, hielten jedoch aus nahe liegenden Gründen zuvor die Erforschung der Entstehungsbedingungen und der Eigenschaften des Chlorids der α-Dichlorpropionsäure für zweckmässig.

Chlorid der α-Dichlorpropionsäure.

α-Dichlorpropionsäure (3 Mol.) und Phosphortrichlorid (2 Mol.) wurden unter Vermeidung zu starker Erwärmung gemischt, dann am aufrechtstehenden Kühler gelinde erwärmt, bis die Menge der ausgeschiedenen phosphorigen Säure anscheinend nicht mehr zunahm. Bei der Destillation ging zwischen 105 und 115° das gesuchte Chlorid der α-Dichlorpropionsäure über. (Gef. Cl = 65.3 und 66.6 pCt.; ber. 65.9 pCt.) Es ist eine stechend riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche durch Wasser schnell in α-Dichlorpropionsäure, durch Weingeist in bei 155—160° siedenden Aether und durch Ammoniakflüssigkeit in bei 116—117° schmelzendes Amid übergeführt wird. Lässt man auf die Dichlorpropionsäure nur die theoretisch erforderliche Menge von PCl_3 einwirken, so entsteht wahr-

[1]) Diese Ber. X, 877.

scheinlich in Folge der Einwirkung des Chlorids der Dichlorpropionsäure auf noch unzersetzt vorhandene Säure das Anhydrid derselben. Eine Chlorbestimmung der bei 190—192° aufgefangenen stechend riechenden Fraction ergab 51.3 pCt. Chlor. Das Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure verlangt 52.9 pCt. Chlor. Auch bei Einwirkung von PCl_5 auf Dichlorpropionsäure bildet sich unter lebhafter Reaction das Chlorid, ist aber begreiflich von dem gleichzeitig entstehenden Phosphoroxychlorid wegen der Nähe der Siedepunkte beider Verbindungen durch fractionirte Destillation nicht zu trennen. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf Dichlorpropionsäure (3 Mol.) wurden nur geringe Mengen des Chlorids dieser Säure erhalten, der grösste Theil derselben wurde in höher siedende, bei der Destillation sich dunkelfärbende Produkte übergeführt. Diese waren fast vollständig in Wasser löslich und es konnte aus deren Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure eine reichliche Menge dunkelgefärbter, sonst aber unveränderter Dichlorpropionsäure abgeschieden werden. Wir vermuthen, dass diese höher siedenden Produkte das Anhydrid der Dichlorpropionsäure enthalten haben.

Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Pyrotraubensäure.

Zu den Versuchen wandten wir je 20 Gr. Pyrotraubensäure[1]) an. Diese liessen wir sehr langsam mittelst eines Tropftrichters zu je 100 Gr. PCl_5[2]) laufen, ohne abzukühlen. Mit der Retorte, worin die Mischung vorgenommen wurde, war ein nach oben gerichteter Kühler und mit diesem eine Anzahl von zum Auffangen resp. zum Nachweis der bei der Reaction entstehenden, gasigen Produkte dienenden Gefässen verbunden. Der Process geht unter beträchtlicher Temperaturerhöhung vor sich. Als alle Säure eingetragen war, musste noch etwa 10 Minuten erwärmt werden, um völlige Lösung des PCl_5 herbeizuführen. Die Farbe der resultirenden Flüssigkeit war hell uringelb.[3]) Während der ganzen Dauer dieser Operationen entwichen neben Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, dieses in so bedeutender Menge, dass das von der Salzsäure und der Kohlensäure befreite Gas sich entzünden liess und fast ohne Unterbrechung mit der charakteristischen Flamme an der Spitze der mit dem letzten Gefässe verbundenen Glasröhre brannte. Auch konnte es mit Leichtigkeit durch mit Palladiumchlorürlösung befeuchtete Papier-

---

[1]) Im Zustande völliger Reinheit aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Dr. Barry (Niederlössnitz bei Dresden) bezogen.

[2]) Diese Mengen entsprechen ungefähr 2.5 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Säure.

[3]) Bei Anwendung von weniger PCl_5 bleibt die Flüssigkeit dunkel, wahrscheinlich in Folge davon, dass nicht alle Pyrotraubensäure zersetzt wird. Nimmt man mehr PCl_5, so bleibt das Plus ausser Reaction.

streifen nachgewiesen werden. Kohlensäure trat nur in geringer Menge auf. Bei einem Versuche fanden wir 0.132 Gr. Chloräthyl vermochten wir nicht nachzuweisen, weder zeigte das entweichende Gas den die Gegenwart dieser Verbindung charakterisirenden Geruch, noch brannte es mit grüner Färbung. Dagegen enthielt das Wasser in der ersten Waschflasche nach der Operation ausser H Cl beachtenswerthe Mengen von Essigsäure (nachgewiesen durch Ueberführung in Essigäther und Kakodyl), woraus wir den Schluss ziehen, dass in den Reactionsprodukten Acetylchlorür enthalten war.

Bei der hierauf vorgenommenen Destillation der Flüssigkeit gingen die ersten Tropfen dicht über 100° über, und es resultirte bis 130°, wo der Retorteninhalt sich plötzlich dunkel färbte und die Destillation unterbrochen wurde, eine reichliche Menge (bei einem Versuche z. B. 75 Gr.) einer farblosen, aus Phosphoroxychlorid und dem Chlorid der α-Dichlorpropionsäure bestehenden Fraction, welche langsam in Alkohol gegossen,[1]) auf Zusatz von wässeriger Kochsalzlösung eine reichliche Menge einer obstartig riechenden, nur sehr wenig gefärbten Flüssigkeit fallen liess, die nach dem Entsäuern und Entwässern destillirt bis auf einen sehr geringen, dunkelgefärbten Antheil zwischen 155 — 160° überging und, wie die sonstigen Eigenschaften, sowie die Analyse bewiesen, aus dem Aethyläther der α-Dichlorpropionsäure bestand. Die bei 3 Versuchen (aus 60 Gr. Pyrotraubensäure) erhaltene Menge dieser Verbindung betrug in reinem Zustande 13.2 Gr.[2]) Durch Schütteln mit concentrirtem wässerigen Ammoniak wurde er nur in bei 116° schmelzendes Amid umgewandelt[3]), was die von v. Richter (s. o.) als möglich hingestellte

[1]) Ob dabei mehr Chloräthyl auftrat, als der zwischen H Cl und Alkohol vor sich gehenden Reaction entsprach, wagen wir nicht zu entscheiden.

[2]) Fügt man, wie z. B. Böttinger gethan, den Alkohol zu dem Gemische von Chloranhydrid und Phosphoroxychlorid, so ist die Ausbeute an Dichlorpropionsäureäther, wie wir wiederholt bemerkt haben, viel geringer, als wenn umgekehrt operirt wird. Das Entwässern des Aethers muss mittelst Kupfersulfat vorgenommen werden. Bei Anwendung von Chlorcalcium wird der Aether in Folge des Gehaltes des Salzes an basischem Salze bei der Destillation partiell zersetzt. Dadurch erklärt sich vielleicht die geringe Ausbeute an reinem Aether, welche andere Experimentatoren erhalten haben. Auch wollen wir bei dieser Gelegenheit bemerken, dass der Aether sich schon bemerklich mit den Weingeistdämpfen verflüchtigt. Da Böttinger das Rohprodukt der Einwirkung von PCl_5 auf Pyrotraubensäure mit Alkohol zersetzte und erst nach dem Abdestilliren des Weingeist den Aether durch Wasser abschied, so hat er dabei wahrscheinlich einen Theil der gesuchten Verbindung verloren. Die oben erwähnte Angabe von Wichelhaus erklärt sich vielleicht dadurch, dass derselbe die aus dem durch Wasser zerlegten Reactionsprodukt mit Aether ausgeschüttelte α-Dichlorpropionsäure bei der Ueberführung in das Silbersalz in Pyrotraubensäure zurückverwandelt hat.

[3]) Reiner Dichlorpropionsäureäther wird nach unseren Erfahrungen, entgegen der Angabe von Klimenko (l. c.) selbst von starkem, wässerigen Ammoniak glatt in Amid übergeführt, unreiner liefert eine braune Flüssigkeit, die NH_4Cl enthält, aus welcher das Amid nur schwierig krystallisirt.

Verunreinigung mit dem Aether der Dichloressigsäure, deren Amid bei 96° schmilzt und auch nicht wie das der Dichlorpropionsäure in soliden 4seitigen Tafeln oder feinen Blättchen, sondern in Nadeln krystallisirt, ausschliesst. Kohlenoxyd und Kohlensäure treten nur beim Beginn der Destillation in sehr geringen Mengen auf.

Ueber den chemischen Bestand des nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids und Dichlorpropionsäurechlorids in der Retorte verbleibenden, dunklen Rückstandes vermögen wir zur Zeit noch nichts Bestimmtes anzugeben. Die Menge desselben ist eine beträchtliche; er enthält Phosphorverbindungen und löst sich grösstentheils in Wasser auf. Aether entzieht dieser Lösung einen dunkel gefärbten, stark sauren Syrup [1]), in welchem vielleicht Dichlorpropionsäure enthalten ist. Wird derselbe in Weingeist gelöst, die Lösung mit Salzsäure behandelt, so fällt durch Zusatz von Wasser ein dunkles, ätherartig riechendes und wahrscheinlich aus Estern bestehendes Oel, dessen Untersuchung uns noch beschäftigt.

Auf Grund dieser Versuchsresultate ergiebt sich, dass die Bildung von α-Dichlorpropionsäure aus Pyrotraubensäure durch Einwirkung von PCl_5 auf keinem glatt verlaufenden Processe beruht und dass es deshalb, wenn auch dabei α-Dichlorpropionsäure als ein wesentliches Zersetzungsprodukt auftritt, mindestens gewagt sein würde, die Pyrotraubensäure bestimmt als eine Ketonsäure von der Structur:

$$CH_3 \cdots CO \cdots COOH$$

aufzufassen.

---

91. Karl Zulkowsky: Ueber die Bestandtheile des Corallins.

(Eingegangen am 18. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe in diesen Berichten vor einiger Zeit die Mittheilung gemacht, dass es mir gelang aus dem Corallin 5 verschiedene Körper zu isoliren und stellte weitere Mittheilung hierüber in nahe Aussicht. [2])

Unter diesen Körpern befand sich aber nicht Dale-Schorlemmer's Aurin ($C_{20}H_{14}O_3$), welches ich als den wahren Abkömmling des Rosanilins anzusehen genöthigt war, nachdem es diesen Chemikern gelang aus ersterem eine farblose Substanz darzustellen, die ihrem Verhalten nach als Rosanilin bezeichnet werden konnte.

In der Meinung, diesen Körper übersehen zu haben, fand ich es gerathen, die ganze äusserst mühevolle und zeitraubende Arbeit zu wiederholen, die nunmehr zum Abschluss gelangte.

---

[1]) Die Menge desselben betrug aus 40 Gr. Pyrotraubensäure beiläufig 15 Gr.
[2]) A. a. O. Bildung der Rosolsäure aus Kresol und Phenol. X, S. 1201.

Ich war soeben mit der Ausarbeitung eines ausführlichen Berichtes beschäftigt, als die von den HH. Emil und Otto Fischer in diesen Berichten gemachte Mittheilung über das Rosanilin [1]) zu meiner Kenntniss gelangte. Die darin mitgetheilten Resultate stehen mit den Ergebnissen meiner Arbeiten im vollständigsten Einklange; es gelang mir zweifellos 2 homologe Rosolsäuren nachzuweisen, welche die correspondirenden Verbindungen der Fischer'schen Rosaniline darstellen.

Dale-Schorlemmer's Aurin ist in meinem Corallin nicht vorhanden.

Um mir die Priorität dieser Entdeckung zu sichern und um zu zeigen, dass ich, von keiner Seite beeinflusst, zu diesem Resultate gelangte, sehe ich mich veranlasst diese Mittheilung schon jetzt zu machen und gleichzeitig eine Probe der aus dem Corallin dargestellten Präparate der deutschen chemischen Gesellschaft vorzulegen. [2]) Ich bemerke hierbei, dass alle krystallisirten Substanzen vollkommen rein sind und die hiermit ausgeführten Analysen die grösste Uebereinstimmung mit der theoretischen Zusammensetzung ergaben.

Zu den Bestandtheilen des Corallins gehören:

1) Ein grosskrystallisirter, granatrother Körper mit blauem Flächenschimmer, ohne Metallglanz. Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_3$.

2) Ein Abkömmling dieses Körpers, in kleinen, violetten Nadeln auftretend, mit einem bedeutenden Krystallisationsvermögen begabt; in der Hitze leicht zersetzbar. Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_6$.

3) Eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, grün und metallglänzend. Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_3$.

4) Das Hydroprodukt des vorigen Körpers. Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_3$.

5) Ein harzartiger, amorpher Körper; in reinem Zustande farblos, sonst röthlich gefärbt.

6) Das Oxydationsprodukt des vorigen; ein tiefrothes, amorphes Pulver, etwas Metallglanz zeigend; in seinen Eigenschaften übereinstimmend mit jener Verbindung, welche Baeyer aus Phtalideïn und Phenol erhielt und dessen Aehnlichkeit mit Rosolsäure derselbe ausdrücklich hervorhebt. [3])

Einen ausführlicheren Bericht gedenke ich in allernächster Zeit in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie zu veröffentlichen.

Brünn, Laborat. d. chem. Technol. an der k. k. techn. Hochschule.

---

[1]) A. a. O. Zur Kenntniss des Rosanilins. XI, S. 195.
[2]) In der Sitzung vorgezeigt. W.
[3]) Diese Berichte IX, S. 1237.

92. O. Miller: Ueber die isomere Nitrophtalsäure.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Beim Nitriren der Phtalsäure mit Salpeter-Schwefelsäure bin ich auf eine isomere Nitrophtalsäure gestossen, worüber bereits eine Mittheilung in diesen Berichten vorliegt. Im Vorliegenden erlaube ich mir nun die von mir bei der Untersuchung dieser Säure erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen.

Die bei dem Nitriren der Phtalsäure eingehaltenen Mengenverhältnisse der Phtalsäure zu Salpeter-Schwefelsäure waren die von Faust angegebenen, die Reaction wurde jedoch, abweichend von diesem Forscher, beim Erwärmen im Wasserbade vorgenommen. Das durch Wasser gefällte Nitroprodukt bestand aus zwei isomeren Nitrophtalsäuren und Pikrinsäure; in der resultirenden Flüssigkeit wurden, neben Pikrinsäure, beachtungswerthe Mengen Essigsäure und nur sehr wenig Ameisensäure nachgewiesen. Die Scheidung der gewöhnlichen prismatischen Nitrosäure gelingt sehr glatt durch wiederholtes Krystallisiren des Nitroproduktes aus Wasser, sehr schwer fällt es aber, die leichter lösliche isomere, in Nadeln krystallisirende Säure zu isoliren, da sie die Fähigkeit besitzt mit der gebildeten Pikrinsäure Verbindungen einzugehen. Durch mechanische Aussonderung mit darauffolgender Ueberführung in das schwer lösliche Barytsalz und Zersetzung dieses Salzes mit Salzsäure erhält man die isomere Säure als eine schwach gelbliche, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die sehr leicht von Wasser, Alkohol und Aether gelöst wird, aber nicht von Benzol; sie schmilzt bei 160° und zerfällt gegen 165° in Wasser und Anhydrid; ihre Formel wurde durch die Analyse der freien Säure, wie auch des Barium- und Silbersalzes festgestellt.

Das Bariumsalz $C_6H_3NO_2(CO_2)_2Ba + 2H_2O$ bildet einen hellgelben Niederschlag, der aus mikroskopischen, nach dem Trocknen, glänzenden Blättchen besteht.

Das Silbersalz $C_6H_3NO_2(CO_2Ag)_2$ fällt aus aus der durch Ammoniak gesättigten wässrigen Lösung dieser Säure durch salpetersaures Silber als ein weisslicher Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist; ungemein leicht löst es sich jedoch in Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt sind. Wird eine solche Lösung auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheiden sich aus derselben bald lange, farblose Nadeln des Silbersalzes aus.

Ausführlicher wird diese Arbeit in kürzester Zeit der russischen chemischen Gesellschaft vorgelegt werden. Ich beabsichtige die Nitrosäuren weiter zu verfolgen um durch die Ueberführung einer derselben in eine der bekannten Tricarbonsäuren die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln.

Moscau, den 9./21. Februar. Chem. Univ.-Laborat.

93. Adolf Lindner: Zinkerze von Neue-Helene-Grube zu Scharley bei Beuthen in Ober-Schlesien.

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch gütige Uebersendung von Zinkerzen von Seiten des Herrn Ostmann, des Verwalters der Neue-Helene-Grube zu Scharley bin ich im Stande, einer geehrten chemischen Gesellschaft Ergebnisse von Analysen, die Galmei und Zinkblende betreffen, zu übersenden; Ergebnisse, die von dem Metallgehalt jener bedeutenden Grube einen neuen Beweis liefern mögen. Bekanntlich gehören die oberschlesischen Erze dem Muschelkalk an, und die ihm eigenthümlichen Kalksteine enthalten neben kohlensaurem Kalke kohlensaure Magnesia oder Thon, gehen daher theils in Dolomit, theils in Mergel über. Die oberschlesischen Zinkerze sind nun meistens an Dolomit gebunden, und ruhen in den muldenförmigen Vertiefungen des Sohlensteins. Leider gehört das Vorkommen von reinem krystallisirten Zinkspath, Kieselzinkerz, krystallisirter Zinkblende zu den grössten Seltenheiten, zinkhaltiger Brauneisenstein, zinkhaltiger, eisenschüssiger Dolomit oder rother Galmei, zinkhaltige Letten oder Galmeiletten, zinkhaltiger Sohlenstein oder weisser (grauer) Galmei sind das Material, auf welches sich Oberschlesiens Zinkindustrie gründete. Ich untersuchte mehrere Stücke von rothem Galmei, der in den oberschlesischen Gruben im Allgemeinen die obere Zone bildet, während der graue Galmei unter demselben lagert. Als Ergebniss einer Anzahl von Galmeianalysen der Neue-Helene-Grube theile ich drei derselben mit, und zwar unter 1 u. 2 solche von rothem Galmei der unteren Galmeilage, der verhüttet wurde, No. 3 ist ein Galmei von der Halde.

	1.	2.	3.
H_2O	8.29	4.35	2.72
CO_2	25.70	24.66	33.08
SiO_2	4.04	5.74	1.82
Fe_2O_3	12.08	12.41	15.79
ZnO	40.46	39.05	15.94
CaO	5.23	9.17	20.73
MgO	3.91	4.33	9.79
	99.71	99.69	99.97
Zn	32.50	31.38	12.79.

Die durch die Analyse gefundenen Oxyde vertheilen sich in folgender Weise:

	1.	2.	3.
$CaCO_3$ . . .	9.34	16.38	37.02
$MgCO_3$ . . .	8.21	9.12	20.56
$ZnCO_3$ . . .	45.39	36.12	17.00
Zn_2SiO_4, H_2O	16.22	23.05	7.29
$2Fe_2O_3$, $3H_2O$	14.12	14.50	18.07
Feuchtigkeit . .	6.43	0.54.	

Abgesehen von Kalk, Magnesia und Eisen wurde das Zinkerz 1 u. 2 der Formel $3ZnCO_3$, ($ZnSiO_3Zn[OH]_2$) entsprechen, aber zu einer solchen Formel liegt wohl keine Berechtigung vor, da ich es in diesem Galmei doch nur mit einem amorphen Erze zu thun hatte. In den drei Analysen könnte der verschiedene Wassergehalt auffallen, der sich nur daraus erklärt, dass ich unter 1 mit einem Erze arbeitete, dass wenige Tage vorher aus der Grube gefördert war, während 2 u. 3 erst in Angriff genommen wurden, nachdem sie mehrere Wochen in einem warmen Zimmer gelegen hatten.

So reich an Zink der rothe Galmei immerhin erscheinen mag, der so vortheilhaft zur Verhüttung ist, mit zunehmender Tiefe der Grube tritt in Scharley derselbe mehr zurück, und dichte Zinkblende an die Stelle, die man wegen der kostspieligen Röstung nicht verhüttete, so lange der Galmei den Bedarf an Zinkerz deckte; in der neueren Zeit wird auch die Blende aufgeschlossen. Es dürfte angemessen sein, hier die Angaben des Herrn Ostmann über die Blendelagerstätte in Scharley folgen zu lassen.

„Blende tritt im Scharleyer Bergbaubezirk auch inmitten der Galmeilagerstätte mit Kieselzinkerz und Dolomit wechsellagernd nesterartig auf, häufig in einer Ausdehnung von mehreren Metern und in compacten 0.5 M. starken Lagen, jedoch ohne weiteres Aushalten. Erst in den tieferen Horizonten, und zwar im Einfallen der Lagerstätte beobachtet man unter allmäligem Zurücktreten des Galmeis einen zusammenhängenden Blendezug, in welchem compacte Blende meist mit Bleiglanz verwachsen dem grauen Sohlenkalk auflagert. Es ist auf Neue-Helene-Grube beobachtet worden, dass von dem Liegenden der Galmeilagerstätte, beispielsweise etwa von dem östlichen Theile der Scharleyer Aufdecke ausgehend, 30 M. im Einfallen, also südlich, die ersten Einlagerungen compakter Blende wahrzunehmen sind. Dem Einsetzen des Zinkblendelagers geht mehr oder weniger ein dunkelgrauer Letten — bis zu 3 M. Mächtigkeit — voran, welcher mit Schwefelkies und Bleiglanz imprägnirt ist. Die Blende bricht selten rein, sondern überwiegend mit Bleiglanz und Schwefelkies verwachsen, letzterer tritt häufig in derben Stuffen auf, die Blende inkrustirend. Es finden sich ebenso Blendestuffen mit plattenförmiger, scharf abgegrenzter Auflagerung von Bleiglanz und Schwefelkies. Bezeichnend ist es, dass Blendemittel überwiegend am Sohlenkalk auftreten, nach letzterem hin immer compacter werdend, dass sich dieselben durch intensiv graue Färbung, welche ebenso auf den eingelagerten Dolomit übergeht, (bläulich-grauer Dolomit) von dem blassgelben oder röthlichen Dachdolomit abheben. Im Sohlenkalk ist, mit Ausnahme einer Kluftausfüllung Zinkerz oder Bleierz nicht gefunden worden, es ist somit der liegende Sohlenkalk als die Erzführung abschliessend zu betrachten. Es bleibt endlich noch zu

bemerken, dass sowohl die neuesten Versuchsarbeiten auf dem Tiefbau des östlichen Grubenfeldes der Neue-Helene-Grube in 62 und 68 M. Tiefe, als auch die Bohrung an der südlichen Grenze des westlichen Grubenfeldes in 90 M. Tiefe den neuen Beweis liefern, dass Galmei, bezw. Zinkspath im Einfallen der Lagerstätte zurücktritt, Zinkblende und Schwefelkies dagegen Platz greifen."

Unter einer Anzahl von Zinkblenden, die ich auf Zink und Schwefel untersuchte, habe ich zwei genauer analysirt, eine sogenannte schwarze und eine weisse, beide aus Nestern der unteren Galmeilage. Die schwarze Blende 1 war in ihrer ganzen Masse mit Bleiglanz imprägnirt, Schwefelkies fehlte in ihr, als sogenannte weisse Blende 2 wählte ich eine von Bleiglanz und Schwefelkies freie.

	1.		2.
H_2O	1.56	H_2O	0.90
Pb	12.22	Fe_2O_3	1.44
Fe_2O_3	1.00	Zn	61.94
Zn	47.47	S	30.27
S	25.07	CaO	1.27
CaO	3.68	MgO	0.89
MgO	2.51	CO_2	2.43
CO_2	5.65		99.14.
	99.16.		

Die vorliegenden Analysen, in denen zu wenig Kalk und Magnesia gefunden wurde, stellen die grauweisse Blende 2 als fast reine Zinkblende hin, in der schwarzen Blende würden auf 1 Mol. Bleiglanz (14.11 pCt.) 12 Mol. Zinkblende (70.65 pCt.) kommen. Auf zwei weiteren hellgrauen Blenden 3 u. 4 fand ich als Ueberzug auf der einen Seite deutlich Thonerde; sie sind abgebrochen aus dem Zinkblendelager, das an den grauen Letten anstösst. No. 5 betrifft eine blaugraue, sehr harte Blende von concentrisch-schaaliger Absonderung aus dem im Sohlenkalk eingelagerten Dolomit. Die Proben 3, 4, 5 enthalten:

	3.	4.	5.
Zn	59.01	52.37	48.79
S	4.41	7.57	20.32.

Von Probe 5 schloss ich eine gewogene Menge in ein Kölbchen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak ein und fand nach mehreren Wochen in der Lösung $ZnO = 8.85$ pCt., d. h. $ZnCO_3 = 13.62$, so dass in dieser Probe von Zinkblende 6 Mol. ZnS auf 1 Mol. $ZnCO_3$ kämen.

Der Zinkgehalt der fünf Blenden differirt zwischen 47.47 und 61.94 pCt., reine Blende verlangt bekanntlich 67 pCt. Zn, noch bedeutender ist die Differenz in einer Anzahl von Blenden, deren Zink- und Schwefelgehalt Herr Ostmann mir mittheilte:

Zn	39.4	44.10	44.20	47.50	50.90	51.60	56.20	59.2	64.0
S	2.32	1.58	20.09	11.67	22.0	23.17	27.94	7.43	20.32.

Die letzten Angaben beziehen sich auf Erze, die theils Kieselzinkerz mit Schwefelzink, meist aber kohlensaures Zink mit Kieselzinkerz und Schwefelzink sind. Ich beabsichtige auf Grund einer grossen Anzahl von Zinkerzanalysen der Neue-Helene-Grube ein Bild von der chemischen Zusammensetzung der auf einander folgenden einzelnen Schichten in den erzführenden Gängen zu entwerfen, ein solcher Gedanke lässt sich jedoch nicht völlig durchführen. Durch die zuletzt stehenden analytischen Angaben, die eine so bedeutende Abweichung der Erze im Zink- und Schwefelgehalt zeigen, mussten schon von vorn herein Zweifel an dem Gelingen eines derartigen Beginnens rege werden. Die etwaige Aufstellung einer chemischen Formel, die das Verhältniss andeuten sollte, in welchem Galmeiblende, Bleiglanz in den einzelnen, wenn auch nur in den erzreichsten Schichten vorkommen, ist eine Unmöglichkeit, da gerade in der Erzführung derselben die grössten Unregelmässigkeiten zu verzeichnen sind. Zwei Profile, die Herr Ostmann mir sandte, die ich hier kurz wiedergebe, mögen den Erzgehalt der aufeinander folgenden Schichten der betreffenden eben abgebauten Strecken anschaulich machen. Es ist zu den Profilen freilich zu bemerken, dass die einzelnen Erzmittel keineswegs so scharf begrenzt sind, wie ich in der Skizze durch gerade Linien andeutete, sondern wulstig und häufig in einander übergreifend.

Profil I.

Dachdolomit

1.2 M. rother Galmei mit Bleiglanz,

0.8 M. graues bis dunkelblaues thoniges Mittel mit Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz,

0.2 M. klotziger tauber Dolomit,

blauer Sohlenkalk.

Aus Nestern des rothen Galmei stammen Probe 1 und 2.

Profil II.

Dachdolomit

1.4 M. rother Galmei mit Zinkblende durchsetzt, Zinkblende 0.02 M. mächtig, Analyse 3,

0.02 M. grauer Galmei, bezw. Zinkspath: Zn etwa 60 pCt. S = 4.44, SiO_2 = 20 pCt.,

0.10 M. grauer Galmei, Analyse 4,

0.13 M. blaue Blende mit Bleiglanz, homogene Masse, Pb = 12.22 Zn = 47.46 S = 25.08,

0.05 M. bläulichgraue, harte, scharfkantige Blende mit Bleiglanz. Zn = 64 pCt. S = 20.32 pCt. Vergl. Analyse 5,

0.50 M. leerer Dolomit,

Sohlenkalk.

Breslau, evang. höh. Bürgerschule II, d. 15. Febr. 1878.

---

94. P. Weselsky u. R. Benedikt: Ueber Azophenole.

[Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Für die Darstellung von Azophenolen ist noch keine allgemein brauchbare Methode angegeben worden. Nur eine derartige Verbindung ist bis jetzt bekannt geworden: das Paraazophenol, welches C. Jaeger[1]) durch Verschmelzen des Nitrosophenols mit Aetzkali erhielt.

Wir haben nun gefunden, dass Mononitrophenole ganz allgemein bei der Einwirkung schmelzenden Kalis in Azophenole übergehen und haben bis jetzt vorzüglich das dem Orthonitrophenol entsprechende Azoprodukt dargestellt. Auch beim Nitroresorcin und Paranitrophenol erhielten wir befriedigende Resultate, das letztere giebt ein Produkt, welches wahrscheinlich mit dem Azophenol Jaeger's identisch ist.

Das flüchtige Nitrophenol, nach dem von dem einen von uns beschriebenen Verfahren [2]) bereitet, wurde in Parthien von 5 Gr. in die 4—5 fache Menge mit wenig Wasser geschmolzenen Aetzkalis eingetragen. Die durch das Nitrophenolkalium roth gefärbte Masse wird nur soweit erhitzt, bis sie sich plötzlich prachtvoll dunkelgrün metallglänzend färbt und unter Ammoniak-Entwicklung sehr stark zu schäumen beginnt. Nach wenigen Sekunden sinken die Blasen ein und es hinterbleibt eine tiefrothe Schmelze, die in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird. Dabei scheiden sich gelbbraune Flocken von undeutlich krystallinischer Structur ab. Diese werden so lange mit Wasser gewaschen, bis der letzte Rest des unzersetzt gebliebenen Nitrophenols entfernt ist, hernach getrocknet, zerrieben und mit siedendem Aether extrahirt.

Das Azophenol geht nun in Lösung, während die Verunreinigungen in Form eines dunkel gefärbten Schleimes zurückbleiben. Der Aether hinterlässt beim Abdunsten reines Azophenol, welches noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1499.
[2]) Ebendaselbst VIII, 98.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{19}H_{10}N_2O_2$
N	13.42	13.08.

Das Orthophenol bildet prächtige, goldglänzende Blättchen, die sich in Alkohol und Aether lösen, in Wasser jedoch vollständig unlöslich sind. Kalilauge nimmt es mit schön rothgelber Farbe auf, Säuren fällen es wieder unverändert heraus. Es schmilzt bei 171° C. und ist unzersetzt sublimirbar.

Wir behalten uns das nähere Studium dieser Reaction und der dabei erhaltenen Azoprodukte vor.

Wien, den 24. Februar 1878.

---

95. E. Ador und A. Rilliet: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Xylol in Gegenwart von Chloraluminium.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Wenn man Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ in Xylol leitet, welches bis zu —15° abgekühlt ist und dann zu dem Gemisch allmählich Chloraluminium setzt, so erhält man nach Waschen mit Wasser und Alkali[1]) ein Keton, welches gegen 340° siedet und nicht erstarrt, selbst wenn man 24 Stunden lang auf —60° abkühlt (dieser Kältegrad wurde während der Versuche von Pictet über die Verflüssigung des Sauerstoffs erhalten). Kocht man das Keton einige Stunden mit Kali, so erhält man eine Säure $C_6H_3(CH_3)_2.CO.OH$, welche bei der Oxydation Säuren von der Formel $C_6H_3(CH_3)(CO.OH)_2$ und $C_6H_3(CO.OH)_3$ liefert.

Diese Säuren sind noch nicht genau untersucht; wir haben aber noch eine bemerkenswerthe Reaction des Ketons beobachtet.

Kocht man dasselbe nämlich längere Zeit, so tritt Wasser aus und man erhält einen Kohlenwasserstoff:

$$(CH_3)_2.C_6H_3\cdots CO\cdots C_6H_3(CH_3)_2 - H_2O = C_{17}H_{16}.$$

Das Tolylketon verhält sich ebenso, aber der Kohlenwasserstoff entsteht viel schwieriger. Wir wünschen uns das Studium der Wasserentziehung durch Wärme aus den Ketonen zu reserviren.

---

[1]) Diese Berichte X, 1854 und X, 2173.

96. J. H. Gladstone u. A. Tribe: Untersuchung über die Einwirkung des Kupferzink-Paares auf alkalische Oxysalze.

[Uebersetzt aus dem Englischen und eingesandt von R. Gerstl.]

(Eingegangen am 1. März.)

I.

Im Jahre 1873 fand T. E. Thorpe[1]), dass in Gegenwart von Wasser der Stickstoff im Salpeter vom Cu—Zn-Paar in Ammoniak übergeführt wird. Einige Monate vor der Veröffentlichung dieser Thatsache hatten wir selbst die Beobachtung gemacht, dass Kalisalpeter in wässeriger Lösung vom Cu—Zn-Paar zu Nitrit reducirt wird.

Diese Reduction zu Nitrit und darauf folgende Umwandlung in Ammoniak ist von bedeutendem Interesse und schien uns einer näheren Untersuchung werth. Wir dachten, dass eine klare Kenntniss dieses chemischen Vorganges Licht auf Hrn. Diver's Hyponitrit[2]), worüber noch so wenig bekannt ist, werfen würde.

Das in diesen Versuchen zur Verwendung genommene Cu—Zn-Paar wurde durch Niederschlagen des Kupfers aus 100 Cc. einer 2procentigen Kupfervitriollösung auf 500 Quadratcentimeter Zinkfolie dargestellt.

Kaliumnitrat. Wir geben die Einzelnheiten zweier Versuche über die Reduction dieses Salzes. Das Nitrit und das Ammoniak wurden täglich zu beiläufig derselben Stunde bestimmt; das Nitrit mittelst Permanganat, das Ammoniak mittelst Nessler's Probe. Im ersten Experimente wurden 2000 Quadratctm. Cu—Zn und 500 Cc. einer 1.2 procentigen Nitratlösung gebraucht; im zweiten 4000 Quadratctm. kupferbelegter Zinkfolie und 640 Cc. einer 2.47 procentigen Salzlösung.

	Zeit	Temperatur in Centigr.	pCt. in Grammen		Aequivalent von reducirtem KNO_3	Resultat per Tag in Milligr. H ausgedrückt[3])
			NH_3	KNO_2		
I. Versuchsreihe	1 Tag	15—17°	0.012	0.673	0.871 Gr.	107.8
	3 Tage	-	0.025	0.820	1.123 -	23.3
	4 -	-	0.03	0.778	1.103 -	6.6
	5 -	-	0.0425	0.704	1.09 -	19.5
	6 -	-	0.072	0.589	1.127 -	51.3
	7 -	-	0.1212	0.347	1.132 -	78.6
	7½ -	-	0.184	0.150	1.24 -	215
	8 -	-	—	—	—	—
II. Versuchsreihe	4 Stunden	17°	0.006	0.526	0.66 -	583.6
	1 Tag	13	0.022	1.182	1.535 -	241.7
	2 Tage	14	0.036	1.429	1.912 -	74.2
	3 -	14.5	0.0456	1.587	2.157 -	47
	4 -	14.5	0.07	1.587	2.302 -	62.5
	5 -	15.5	0.256	0.758	2.422 -	342.4
	5¼ -	17	0.4	—	2.376 -	955.2

[1]) Diese Berichte VI, 270. [2]) Ebendaselbst IV, 481.

[3]) Berechnet nach den Gleichungen: $KNO_3 + H_8 = KHO + 2H_2O + NH_3$ und $KNO_3 + H_2 = H_2O + KNO_2$.

Während die Experimente im Gange waren, wurde zweimal im Tage mittelst Silbernitrat auf Hyponitrit geprüft; es fand sich keine Spur dieser Säure. Die vollständige Abwesenheit von Untersalpetrigsäure, wie auch irgend einer unter Hyponitrit gelegenen Oxydationsstufe von Stickstoff, erwies sich auch aus der Menge des verbrauchten Permanganates und der des gebildeten Ammoniaks.

Der Verlauf der Reaction ist bemerkenswerth; dieselbe beginnt ziemlich energisch, vermindert sich nachher, wird wieder stärker und endigt rascher als sie begann. Ammoniak und sein Aequivatent Kali vermehren sich allmälig vom Anfange bis dahin, wo das Maximum des Nitrites erreicht worden ist, worauf dann dieses letztere Salz rasch zerfällt, natürlich unter Zuhülfenahme der Alkalien. Die beschleunigte Zersetzung des Nitrites fällt zusammen mit der erneuerten Wirksamkeit des Cu-Zn-Paares, woraus man vermuthen würde, dass diese Wirksamkeit eine Folge der geringern Beständigkeit des Nitrites sei; allein, dass dem nicht so ist, erhellt aus dem Umstande, dass im Anfange der Reaction das Cu-Zn-Paar vorzieht das Nitrat zu reduciren, wenn doch gleichzeitig Nitrit vorhanden ist.

Es wirft sich somit die Frage auf, ob die Wechsel in der Reaction, zumal die Beschleunigung, der Gegenwart des gebildeten Ammoniaks und Kalis zuzuschreiben ist.

Die folgende Reihe von Versuchen zeigt den Einfluss dieser Körper auf die Menge des freigemachten Wasserstoffs. Die erste Reihe giebt den Wasserstoff, der durch das Cu-Zn-Paar aus reinem Wasser entbunden wird; die zweite und dritte bezüglich den aus gleichen Raumtheilen wässeriger Lösungen von Ammoniak und Kalihydrat freigemachten Wasserstoff. Die Stärke der beiden Lösungen war in jedem Experimente annähernd im Verhaltniss der Aequivalentmengen. Das Gas wurde zwei Stunden nach dem Auffangen gemessen.

Versuch A enthielt die Ammonlösung 0.026 pCt. NH_3;
die Kalilösung 0.087 pCt. KHO
Versuch B enthielt die Ammonlösung 0.256 pCt. NH_3;
die Kalilösung 0.846 pCt. KHO
Versuch C enthielt die Ammonlösung 0.51 pCt. NH_3;
die Kalilösung 1.69 pCt. KHO
Versuch D enthielt die Ammonlösung 20.0 pCt. NH_3;
die Kalilösung 65.8 pCt. KHO.

Die Leistung des Paares in Wasser in jeder Versuchsreihe als Einheit genommen, ergaben sich die folgenden relativen Mengen von erhaltenem Wasserstoff:

	Aus Wasser.	Aus Ammonlösung.	Aus Kalilösung.
Versuch A	1	1.8	2.0
- B	1	1.75	2.75
- C	1	0.91	3.27
- D	1	0.36	1.59.

Hieraus ersieht man, dass in den zwei schwächsten Ammonlösungen die Wirksamkeit sich vermehrt, in den stärkeren hingegen sich vermindert. Gegenwart des Kali wirkt stets vermehrend, nur scheint ein Maximum erweicht zu werden, wenn diese Base in verhältnissmässig geringen Mengen zugegen ist. Diese unerwarteten Ergebnisse wurden durch die folgende Reihe von Versuchen mit Lösungen verschiedener Stärke bestätigt.

Versuch I enthielt die Ammonlösung 0.21 pCt. NH_3;
die Kalilösung 0.65 pCt. KHO

Versuch II enthielt die Ammonlösung 0.41 pCt. NH_3;
die Kalilösung 1.27 pCt. KHO

Versuch III enthielt die Ammonlösung 0.7 pCt. NH_3;
die Kalilösung 2.12 pCt. KHO.

Zeit	Temperatur in Centigr.	H in Cc., reducirt auf 0° und 760 Mm., aus					
		Ammonlösung			Kalilösung		
		I	II	III	I	II	III
4 Stunden	12°	46	36	—	55	60	45
20 -	11.3	175	128	—	160	175	135
68 -	12	544	442	—	455	522	416
2 -	14	75	50	12	36	28	23
18 -	12.5	358	303	133	205	210	195
66 -	13	1055	888	861	645	817	743

Das in der Reaction entstandene Ammoniak kann keineswegs die Ursache der Verminderung oder Vermehrung der vorher erwähnten Beschleunigung in der Reaction sein, denn wo Verminderung statthat, würde das gegenwärtige Ammoniak die Thätigkeit vermehren, und, umgekehrt, wo Vermehrung stattfindet, würde das Ammoniak die Activität vermindern. Kali vermehrt die Entbindung von Wasserstoff, allein dies gewährt keine Einsicht in die Ursache der Verminderung und erklärt nur theilweise die grosse Menge von Reduction am Ende der Einwirkung. Es ergiebt sich nämlich aus unsern Experimenten, dass 24 Milligr. Wasserstoff die Maximalmenge ist, die per Tag mittelst gleich grossen Mengen von Cu-Zn aus Wasser erhalten werden kann, und wenn man den Einfluss des Ammoniaks, der gewöhnlich ein verzögernder ist, ausser Acht lässt, so dürfte das in der Reaction freigewordene Kali 66 Milligr. Wasserstoff liefern; statt dessen finden wir die Reduction am letzten Tage in Versuch I 107.2 Milligr. höher als am ersten Tage und in Versuch II 185.8 Milligr. für dieselbe Menge von Cu-Zn.

Diese Nitritbildung lässt sich auf folgende Weise recht schön als Vorlesungsversuch zeigen. Die Salpeterlösung — etwa 10 pCt. stark — mit soviel Kupfervitriollösung vermengt, als erforderlich, um dieselbe

deutlich blau zu färben, wird auf granulirtes Zink, das sich in einem Scheidetrichter befindet, gegossen, einige Secunden stehen gelassen und dann theilweise abgezapft; die abgezogene Flüssigkeit zeigt die grüne Farbe von Kupfernitrit. Blaufärbung auf Zusatz von Jodstärkelösung giebt weitere Bestätigung der stattgehabten Reduction.

Um die Reaction als Probe für Nitrate zu benützen, verfahre man folgendermassen. Zu etwa 5 Cc. der zu prüfenden Lösung setze man 11 Tropfen Kupfervitriollösung und 4—5 Stückchen Zinkfolie (1 Zoll lang, $\frac{1}{2}$ Zoll breit), lasse ungefähr 3 Minuten stehen, und giesse dann einen Theil der nunmehr veränderten Flüssigkeit in Jodstärkelösung, der etwas Essigsäure zugesetzt worden. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich oder in zwei Secunden blau. Kehrt man die das Zink enthaltende Proberöhre um, mit der Oeffnung abwärts, so erscheint die ganze Lösung grün. Setzt man der entfärbten Lösung einige Tropfen Nesslerflüssigkeit zu, so gewinnt man einen weitern Beweis der Reduction. Die Stärkeprobe zeigt sich noch deutlich bei 1 Salpeter in 500 Wasser, und die Nesslerprobe bei 1 in 10000.

II.

Die im vorhergehenden Theile beschriebenen Veränderungen lassen sich in dreierlei Weise auffassen:

1) Dass durch Berührung mit Kupfer wirksamer gewordene Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff des Nitrates.

2) Das anwesende Wasser wird durch das Cu-Zn-Paar elektrolytisch zerlegt und der nascirende Wasserstoff bringt die Reduction in der Nähe des negativen Metalles zu Wege.

3) Die beiden Metalle zerlegen den Salpeter unter Bildung von Zinknitrat und das freigewordene Alkalimetall führt die Reduction herbei.

Die erste Ansicht kann durch die Gleichung $KNO_3 + Zn = ZnO + KNO_2$ ausgedrückt werden, und die weitere Zersetzung, für welche die Gegenwart des Wassers in Betracht gezogen werden muss, durch die Gleichung

$$KNO_2 + 3Zn + 5H_2O = KHO + 3Zn(HO)_2 + NH_3.$$

Dem Endergebnisse kann natürlich die Bildung von Mittelprodukten vorangehen.

Die zweite Auffassung ist durch die Gleichungen

a) $Zn + OH_2 + Cu = ZnO + H_2 + Cu$

b) $KNO_3 + H_2 = OH_2 + KNO_2$

c) $KNO_2 + H_6 = OH_2 + KHO + NH_3$

ausdrückbar.

Für die dritte Ansicht liessen sich die Gleichungen

$$Zn + NO_3K + NO_3K + Cu = Zn(NO_3)_2 + K_2 + Cu$$

und $$K_2 + 2H_2O = 2KHO + H_2O$$

aufstellen. Es ist nicht nothwendig, anzunehmen, dass das Kalium in einem Stadium frei wird, — andere Combinationen der Elemente dürften dem Endresultate vorangehen. Das entstehende Kalihydrat und Zinknitrat wirken natürlich auf einander mit Bildung von Zinkoxydhydrat und Kalinitrat ein, so dass die verschiedenen Aenderungen in jedem Stadium ein Molekul Wasserstoff, oder dessen Aequivalent freimachen, welches auf den Salpeter nach Gleichungen b) und c) in 2) einwirkt.

Es ergab sich aus einem Versuche, angestellt um die Richtigkeit der Ansicht 1) zu prüfen, dass ein Gemisch von Zinkpulver und Salpeter beim Erhitzen mit Explosion verpufft, und unter Freiwerden eines Gases — wahrscheinlich Stickstoffs — einen aus Zinkoxyd, Kaliumoxyd und salpetrigsaurem Kali bestehenden Rückstand hinterliess. Nun haben Schönbein und Divers[1]) gezeigt, dass eine Kalisalpeterlösung durch gegen Kalium positive Metalle zu Nitrit und Ammoniak reducirt wird; in unseren Versuchen wird durch die gleichzeitige Zersetzung des Wassers auch Wasserstoff frei.

Die Entscheidung der Frage, ob Gleichung 1) den wirklichen Vorgang der Reaction darstelle, ward somit durch ein anderes Experiment angestrebt. Eine Zelle aus hartem Holz wurde senkrecht entzwei geschnitten und die zwei Theile wurden mit Einschaltung eines Stückes Pergamentpapier mittelst Schrauben zusammengefügt. Die beiden Abtheilungen der Zelle wurden dann mit Salpeterlösung gefüllt; in eine Abtheilung legten wir einen Zinkstreifen, in die andere einen Platinstreifen, verbanden beide durch einen Metalldraht und liessen, da nur schwache Wirkung existirte, 2 — 4 Tage lang stehen. Das allgemeine Ergebniss mehrerer Versuche war: ein wenig Ammoniak in jeder der zwei Abtheilungen; freies Kalium beim Platin, keines beim Zink; etwa zehnmal weniger Nitrit in der Abtheilung des ersteren Metalles als in der des Zinks.

Die grosse Zunahme von Nitrit in der Zinkabtheilung scheint die Ansicht 1), derzufolge die Action durch das Zink und in seiner unmittelbaren Nähe stattfindet, zu unterstützen. An dieser Stelle erschien es uns denkbar, dass die Reduction doch vielleicht elektrolytischer Wirkung zuzuschreiben wäre, dass die Unreinigkeiten des Zinkes das negative Element für mögliche Elektrolysirpaare abgeben dürften; in der That zeigte uns ein Versuch, dass ein Zinkstreifen selbst ohne Verbindung mit Platin die Lösung eben so effectiv reducirte wie wenn mit Platin verbunden. Wir fanden ferner, dass gleiche Mengen von durch Destillation gereinigtem Zink und von käuflichem gleiche Mengen einer Salpeterlösung in gleichen Zeiträumen im Verhältnisse 1 : 2.7 reducirten. Es lässt sich somit aus

[1]) Diese Berichte IV, 481.

der Gegenwart der verhältnissmässig grossen Menge von Nitrit in der Zinkabtheilung nichts Bestimmtes folgern.

Dass durch die Salpeterlösung in der Zelle ein elektrischer Strom von Zink zum Platin passirt, wird mittelst eines eingeschalteten Galvanometers constatirt; dies, sowie das Auftreten einer wahrnehmbaren Menge von Kalihydrat in Gegenwart unzersetzten Salpeters in der Platinabtheilung, spricht für Ansicht 3.

Ob Gleichung 1 oder 3 den wirklichen Vorgang ausdrückt, mag als noch nicht ganz entschieden dastehen; allein dass Gleichung 2 nicht die richtige sein könne, ist aus den Ergebnissen von Versuchen ersichtlich, in denen vergleichsweise Wasser, Nitrit- und Nitratlösungen mit dem Cu-Zn-Paar behandelt wurden.

In Experiment (α) mit Nitrit wurden 500 Cc.
von 0.922 pCt. Stärke genommen
In Experiment (β) mit Nitrit wurden 481 Cc.
von 0.956 pCt. Stärke genommen
In Experiment (α) mit Nitrat wurden 435 Cc.
von 1.25 pCt. Stärke genommen
In Experiment (β) mit Nitrat wurden 462 Cc.
von 1.18 pCt. Stärke genommen.

Die totale Wirkung in den angegebenen Zeiträumen des Cu-Zn in den Salzlösungen ist in Milligrammen-Wasserstoff ausgedrückt.

Zeit in Stunden	H_2O		KNO_2		KNO_3	
	1	2	1	2	1	2
2	2	1.5	40.2	33.8	31.7	34.6
20	20.2	172	118	106	106	106
28	29.4	24.4	200	198	124	144
45	46	39	209	211	183	193
93	87	73	273	247	222	239
101	93	84	293	272	Keine Beobachtung	
117	108	96	—	309	234	247
141	132	116	—	—	237	243
148	136	120	—	—	296	—
165	153	134	—	—	331	369

Es ist einleuchtend, dass der Salpeter nicht passiv verbleibt und sich einfach durch den aus der directen Zersetzung des Wassers herrührenden Wasserstoff reduciren lässt, wie dies Gleichung 2 erfordert, denn in diesem Falle würde die Reduction des Salzes, wenigstens im Anfange der Reaction, der Menge des freigemachten Wasserstoffs äquivalent sein, während in Wirklichkeit die Menge des abgetrennten Sauerstoffs 19 Mal mehr ist als der Menge des Wasserstoffs entspricht. Beachtung verdient, dass die erste Zahl beim Nitrit und jene beim Nitrat einander nahe kommen, und dass die Zahlen in den correspondirenden Reihen der zwei Salze für einige Zeit nicht bedeutend aus-

einandergehen; es deutet dies darauf, dass das Ammoniak und Kalihydrat, die im Nitritversuch ja doch schon vom Anfange an in der Flüssigkeit auftraten, keinen merklichen Einfluss auf die Thätigkeit des Cu-Zn-Elementes haben.

Aus Allem erweist sich Hypothese 3 als die wahrscheinlichste, und wird dies auch in bedeutendem Grade durch die folgenden Experimente bekräftigt.

(Schluss folgt.)

97. M. Jaffé: Weitere Mittheilungen über die Ornithursäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 1. März.)

In No. 17, Jahrg. X dieser Berichte beschrieb ich unter obigem Namen das Umwandlungsprodukt, welches in dem Organismus der Hühner nach Einführung von Benzoësäure entsteht. Aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Analysen wurde für dasselbe die complicirte Formel $C_{19}H_{20}N_2O_4$ abgeleitet, welche zwar in der Zusammensetzung der Spaltungsprodukte volle Bestätigung fand, aber gleichwohl noch durch die Untersuchung von Salzen controllirt werden musste, eine Forderung, der ich in meiner ersten Mittheilung nicht genügen konnte, weil trotz vielfacher Bemühungen die Darstellung ornithursaurer Salze nach den gewöhnlichen Methoden nicht gelungen war. In neuester Zeit ist es mir nun möglich gewesen, einige wohl charakterisirte und sehr beständige Verbindungen der Ornithursäure zu analysiren und somit die bezeichnete Lücke auszufüllen.

1) Ornithursaures Calcium $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$ wird erhalten, wenn man eine neutrale Lösung von ornithursaurem Ammoniak mit $CaCl_2$ versetzt. In der Kälte entsteht keine Fällung, vorausgesetzt, dass ein grosser Ueberschuss von Chlorcalcium vermieden wird; erhitzt man aber das Gemisch zum Kochen, so scheidet sich das Salz sofort in farblosen, krystallinischen Massen aus, welche durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten werden.

Einmal ausgeschieden ist das Salz in heissem sowohl, wie in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$.	Gefunden. I.	II.	III.
C	63.5 pCt.	63.68	64.2	—
H	5.2 -	5.47	5.6	—
N	7.8 -	7.58	—	—
Ca	5.57 -	5.92	5.6	5.3.

2) Ornithursaures Barium $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ba$ verhält sich in jeder Beziehung sehr verschieden von dem Ca-Salz. Man

stellt es am besten in folgender Weise dar: einige Gramm Ornithursäure, in Wasser aufgeschwemmt, werden durch Erwärmen mit Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt, das Filtrat zur Trockene abgedampft, in absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit völlig wasserfreiem Aether gefällt. So erhält man das Salz in weissen, nicht deutlich krystallinischen Flocken, welche zunächst mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, schliesslich mit reinem Aether gewaschen werden. Zur weiteren Reinigung kann man die Auflösung in Alkohol und Fällung mit Aether nochmals wiederholen. Das unter dem Exsiccator völlig getrocknete Salz bildet ein luftbeständiges, schneeweisses Pulver, welches ohne die geringste Veränderung zu erleiden, bis über 150° erhitzt werden kann. So lange es aber noch eine Spur Feuchtigkeit enthält, zerfliesst es an der Luft und trocknet dann zu einer hornartigen Masse ein. Es ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether unlöslich.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ba$.	Gefunden. I.	II.
C	55.81 pCt.	56.29	56.3
H	4.65 -	4.86	4.8
N	6.87 -	7.29	—
Ba	16.8 -	17.12	16.97.

Mit dem Studium anderer Salze bin ich noch beschäftigt.

Die Schwerlöslichkeit des Ca-Salzes in Wasser, seine Ausscheidung beim Kochen des in der Kälte klaren Gemisches von ornithursaurem Ammoniak und $CaCl_2$, ferner die Leichtlöslichkeit des Ba-Salzes in Wasser und Alkohol können als sehr charakteristische Merkmale der Ornithursäure gelten. Die Zusammensetzung der beiden Salze beweist die Richtigkeit der angenommenen Formel und lehrt, dass die Ornithursäure eine einbasische Säure ist.

Was ihre Constitution betrifft, so habe ich gezeigt, dass sie aus der Vereinigung von 2 Mol. Benzoësäure mit 1 Mol. einer Base von der Zusammensetzung $C_5H_{12}N_2O_2$ unter Austritt von 2 Mol. Wasser entsteht. Für diese Base möchte ich mir erlauben, bis zu endgiltiger Feststellung ihrer Structur die Bezeichnung Ornithin vorzuschlagen. Die Natur ihrer Salze, sowie der Umstand, dass sie 2 Benzoylgruppen unter H_2O austritt zu binden vermag, machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sie in die Reihe der Diamidoderivate der fetten Säuren gehört und demnach als Diamidovaleriansäure aufzufassen wäre. Zwingende Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme vermag ich vorläufig noch nicht beizubringen, indessen glaube ich, dass der Diamidocharakter der Base eine wichtige Bestätigung findet in der Existenz eines Monobenzoylderivates, dessen Darstellung mir kürzlich gelungen, eines Monobenzoylornithins, welches entsprechend der Voraussetzung, dass in ihm eine nicht substituirte NH_2-Gruppe

enthalten ist, im Gegensatze zur Ornithursäure (dem Dibenzoylornithin) noch deutlich basische Eigenschaften besitzt und sich überhaupt ganz wie eine Monoamidosäure verhält.

Das Monobenzoylornithin ($C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_5H_8O_2.NH_2.NH.C_7H_5O$).

Bei anhaltendem Kochen mit ClH zerfällt die Ornithursäure vollständig in Benzoësäure und Ornithin. Wird aber das Kochen nur bis zu erfolgter Auflösung der Ornithursäure fortgesetzt, so entsteht als Zwischenprodukt in reichlicher Menge das Monobenzoylderivat nach folgender Gleichung:

$$C_{19}H_{20}N_2O_4 + H_2O = C_{12}H_{16}N_2O_3 + C_7H_6O_2.$$

Man isolirt es, indem man nach Entfernung der auskrystallisirten Benzoësäure die salzsaure Flüssigkeit wiederholt unter Zusatz von Wasser abdampft, den Rückstand schliesslich in wenig Wasser löst, mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak neutralisirt. Die Verbindung scheidet sich als weiche Krystallmasse aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Das Monobenzoylornithin bildet farblose, ausserordentlich zarte Nadeln, die so weich sind, dass sie durch leisen Druck auf das Deckglas zu Detritus zerfallen. Sie schmelzen bei c. 225—230°, sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich, in Aether unlöslich.

Mit Mineralsäuren (ClH, H_2SO_4 etc.) bildet die Substanz sehr leicht lösliche Salze, aus deren conc. Lösung sie durch Neutralisiren oder Zusatz von essigsauren Alkalien gefällt wird; in überschüssigem Alkali löst sie sich sofort wieder auf. Bei längerem Kochen mit ClH zerfällt sie in Benzoësäure, welche beim Erkalten auskrystallisirt, und in Ornithin. Erstere wurde durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Silbersalzes (gef. 47.7 pCt. Ag, berechnet 47.1 pCt.), letzteres durch eine Chlorbestimmung in dem salzsauren Salz (gef. 19.61 pCt. Cl, ber. 21.0 pCt.) identificirt.

	$C_{12}H_{16}N_2O_3$ verlangt.	Gefunden. I.	II.
C	61.01 pCt.	61.09	60.6
H	6.68 -	7.3	7.14
N	11.86 -	12.02	—

Durch die Leichtlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet sich das Monobenzoylornithin äusserlich zur Genüge von der Ornithursäure, deren Löslichkeitsverhältnisse die entgegengesetzten sind.

Demnächst gedenke ich nun die Reindarstellung des freien Ornithins, welche bis jetzt nicht in befriedigender Weise gelang, zu vollenden und sein Verhalten bei verschiedenen Reactionen zu studiren. Die aus der Analyse der salzsauren und oxalsauren Verbindungen der Base abgeleitete Formel $C_5H_{12}N_2O_2$ hat sich auch in der Zu-

sammensetzung des salpetersauren Salzes, welches ich inzwischen untersuchte, wiedergefunden.

Das Ornithinnitrat ($C_5 H_{12} N_2 O_2 HNO_3$) ist dem Hydrochlorat sehr ähnlich. Es bildet schöne, breite, farblose Krystallblättchen.

	Verlangt.	Gefunden.
C	30.77	30.69
H	6.66	7.37
N	21.5	21.48.

Ein mehr als 1 Mol. HNO_3 enthaltende Salz erhielt ich als syrupöse, schwer krystallisirende Masse, welche zur Analyse nicht geeignet war.

Königsberg i. Pr., Laboratorium für medicinische Chemie.

---

98. W. Müller-Erzbach: Ueber den Unterschied in der Anziehungskraft des Aetznatrons und des Chlorcalciums gegen Wasser.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. März.)

Während ich damit beschäftigt war, die von mir für starre Substanzen behauptete Contractionstheorie (Pogg. Ann. 154, S. 196) für den flüssigen Aggregatzustand zu prüfen, wurde ich durch die bei der Auflösung des festen Aetznatrons in Wasser festgestellte, erheblich grössere Contraction als zwischen Chlorcalcium und Wasser auf den Gedanken geführt, ob nicht dem Chlorcalcium das von ihm gebundene Wasser durch Aetznatron vermöge ungleicher Spannkraft entzogen werden könnte. Und das ist mir schliesslich bei einer zwischen 13 — 20° C. schwankenden Temperatur nachzuweisen gelungen. Zwei Glasröhren mit starrem, wasserhaltigen Aetznatron und starrem, wasserhaltigen Chlorcalcium waren unter sich in Communication, aber gegen die Luft durch eine Quecksilbersäule abgesperrt und dabei verlor die Chlorcalciumröhre in 2 Monaten 15 Milligramm, während die Aetznatronröhre eine Zunahme von 16 Milligramm zeigte. Hiernach würde ein vollständiges Trocknen der Gase durch Chlorcalcium nicht zu erreichen sein. Weitere Versuche über das entsprechende Verhalten des Aetzkalis und des Phosphorsäure-Anhydrids habe ich angefangen, und ich behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor. Nach den Vorversuchen steht die Anziehung des Aetzkalis zum Wasser zwischen der des Aetznatrons und des Chlorcalciums, und das ist wiederum dem Verhältnisse der Contractionen entsprechend.

Correspondenzen.

99. R. Gerstl, aus London, den 27. Februar.

In der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft machte Hr. J. Buchanan einige Mittheilungen über das chemische Laboratorium des Schiffes „Challenger", das vor einigen Jahren den Atlantischen und Stillen Ocean im Dienste einer Naturforscher-Expedition durchsegelte. Das Laboratorium befand sich im mittlern Theile des Hauptverdecks, und war 10 Fuss lang, nahezu 6 Fuss breit und, im höchsten Theile, 6 Fuss hoch. Licht und Luft traten durch eine der Schiessscharten und theilweise auch durch ein nach dem Verdeck hin sich öffnendes Fenster ein. Der Arbeitstisch, 3 Fuss 3 Zoll hoch, war mit Schubladen versehen, welche die Reagensflaschen, Glasgefässe u. s. w. enthielten, für welchen Zweck sie so abgetheilt waren, dass die Flaschen und dergleichen genau in die Abtheilungen passten. Ein Schreib- und der Löthrohrtisch nahmen eine Seite des Stubenraumes ein; die Löthrohrlampe ward mit Weingeist gespeist. Ein kleines Sandbad war nach Art der Schiffscompasse suspendirt, so dass Becher und Schalen auf demselbem sogar bei stürmischer Wellenbewegung erhitzt werden konnten, ohne in bedeutendem Grade aus ihrer senkrechten Stellung zu kommen. Im Zusammenstellen von Apparaten war das Hauptaugenmerk auf Unabhängigkeit von der Roll- und Schaukelbewegung des Schiffes zu richten. Einzelne Gefässe blieben aufrecht stehen bei selbst bedeutender Neigung der unterstützenden Fläche (des Tisches etwa); waren aber mehrere Gefässe mit einander zu verbinden, so mussten dieselben auf ihren Plätzen fixirt werden. Die am häufigsten zur Verwendung gekommenen Apparate waren der Kochapparat für das Freimachen des im Seewasser absorbirt enthaltenen Sauerstoffs und Stickstoffs, und der für die Bestimmung der Kohlensäure. Beide sind von Jacobsen in Liebig's Annalen (Mai 1873) beschrieben worden. Behufs Ansammlung von Sauerstoff und Stickstoff wurden 900—1000 Cc. Wasser verwendet; die Gase wurden nach Doyère's Methode bestimmt. Die Bestimmung der Kohlensäure, wozu etwa 250 Cc. Wasser hinreichten, wurde in folgender Weise ausgeführt. Zur genannten Menge Seewasser wurden etwa 15 Cc. concentrirter Chlorbariumlösung gesetzt, die Mischung ward in einem von Kohlensäure freien Luftstrome zur Trockne abgedampft, das Carbonat im trocknen Rückstand durch eine Mineralsäure zersetzt, die Kohlensäure durch Barytwasser von bekannter Stärke absorbirt und der überschüssige Baryt mit Normalsäure titrirt. Das zu untersuchende Seewasser wurde in selbstschliessbaren Metallcylindern, die

vom Verfasser eigens für diesen Zweck entworfen worden sind, aus den verschiedenen Tiefen geholt.

Die Menge der Kohlensäure im Seewasser [1]) ist viel grösser als ein gleiches Volum destillirten Wassers unter gleichen Umständen zurückzuhalten im Stande ist; das Mittel aller Bestimmungen war aber geringer als die von Jacobson in der Nordsee gefundene Quantität. Die folgende Tabelle enthält die mittlern Mengenzahlen der drei Gase für verschiedene Tiefen.

Tiefe in Fuss	Milligr. CO_2 per Liter	Cc. O per Liter	Mittl. Temper. t in Centigr.	Cc. N per Liter (N_1)	Cc. N per Liter destill. Wasser bei Temperat. t (Bunsen) (N_2)	$N_2 - N_1$
0	42.6	—	—	—	—	—
150	33.7	—	—	—	—	—
300	48.8	—	—	—	—	—
600	43.6	4.24	14.6°	11.26	11.75	0.49
1200	44.6	3.59	13.0	11.71	11.92	0.21
1800	44.0	1.67	6.9	13.00	13.45	0.45
2400	41.1	2.41	5.1	13.10	14.00	0.90
4800	42.2	4.06	2.5	13.82	15.00	1.14
über 4800	44.6	—	1.5	14.37	15.40	1.03
Grund	47.4	Variirt je nach Tiefe und andern Umständen				

In der Südpolarsee ist das Wasser reich an Gasen in allen Tiefen; je mehr man sich dem Aequator nähert, um so geringer wird der Gehalt an Gasen in Wasserproben vom Grunde. Die Mehrzahl der Beobachtungen wurde zwischen Breitegraden 40° N. und 40° S. gemacht.

Nimmt man für die mittlere Tiefe des Oceans 3000 M. an — was eher zu niedrig als zu hoch ist — so hat man unter jedem Quadratmeter Seewasser 130 Kilo Kohlensäure — die mittlere Menge an CO_2 ist 43.26 Mgr. per Litre — welche der Atmosphäre zugeführt, den Gehalt dieser letztern auf 1.42 pCt. heben würde; würde diese Menge Kohlensäure reducirt werden, so würde sich eine Kohlenschicht von 1.31 Cm. Dicke über den ganzen Meeresgrund ablagern, während gleichzeitig der Sauerstoffgehalt der Luft auf 21.8 pCt. stiege.

Versuche über scheinbare Compressibilität in Glas ergaben per Atmosphäre für

destillirtes Wasser . . .	0.0000491	bei 1° — 4° C.
Seewasser	0.0000435	- -
Quecksilber	0.0000015	- -

J. P. Joule hat das mechanische Aequivalent der Wärme neuerdings bestimmt und hierüber der *Royal Society* eine Mittheilung ge-

[1]) Einige Notizen über die chemischen Resultate dieser Naturforscher-Expedition finden sich in diesen Berichten, VII, 1457 und X, 1605.

macht. Er nimmt als Einheit jene Wärme an, die erforderlich um ein Pfund Wasser, gewogen im Vacuo, von 60° auf 61° des Quecksilberthermometers zu erhöhen und er findet das mechanische Aequivalent derselben im Breitegrade von Greenwich 772.55 Fusspfund.

Eine englische Wochenschrift giebt an, dass in den Westprovinzen der Ver. Staaten Amerikas Indiumerze in bedeutender Menge gefunden worden sind. Es sollen neulich in San Francisco 100 Pfund des Metalles zu ganz niedrigem Preise feilgeboten worden sein.

---

100. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 12. Februar.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 5./17. Januar 1878.

Hr. Eltekoff macht eine vorläufige Mittheilung über eine neue, von ihm entdeckte Synthese der Olefine. Es ist ihm nämlich gelungen, durch 7—8 stündiges Erhitzen molekularer Mengen von Amylen [1]) und Methyljodür, mit etwas überschüssigem, wasserfreiem Bleioxyd auf 210—215 ein Produkt zu erhalten, welches, vom PbJ_2 und Methyloxyd befreit, beinahe vollständig zwischen 36 und 85° überging. Ungefähr $\frac{1}{3}$ des Gesammtprodukts siedete von 70—83° und erwies sich nach der Analyse und Dampfdichtebestimmung als ein Gemenge von C_6H_{12} und C_7H_{14}. Diese Fraction verband sich energisch mit Brom und lieferte eine feste Verbindung, welche bei 139—140° constant schmolz, unter theilweiser Zersetzung flüchtig war und dessen Bromgehalt demjenigen des $C_6H_{12}Br_2$ sehr nahe stand. Von Schwefelsäure (2 Vol. SO_4H_2 auf 1 Vol. H_2O) wurde das Kohlenwasserstoffgemenge leicht aufgenommen. Aus der Lösung schied sich, nach Wasserzusatz, neben einem flüssigen, vorläufig nicht näher untersuchten Produkte, eine feste Verbindung aus. Letztere hatte einen charakteristischen, campherartigen Geruch, war mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, krystallisirte aus schwachem Alkohol in langen Nadeln, schmolz bei 75—76° und hatte die Zusammensetzung $2(C_7H_{16}O) + H_2O$. Die so charakterisirte Verbindung ist also das Hydrat des, von Butlerow hergestellten Pentamethyläthols. Mit rauchender

---

[1]) Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Pentylen wurde in folgender Weise aus dem käuflichen Amylen ausgeschieden. Letzteres wurde 2—3 Stunden lang mit zweifachem Volumen Schwefelsäure (2 Vol. SO_4H_2 auf je 1 Vol. H_2O) bei 0° geschüttelt; der von der Säure aufgenommene Theil lieferte, nach Wasserzusatz, neben Dimethyläthylcarbinol, Amylen und letzteres zwar in vorwiegender Menge. Das Gemenge des Kohlenwasserstoffes mit dem tertiären Amylalkohol behandelte Hr. Eltekoff bei 0° mit schwacher Schwefelsäure (1 Vol. SO_4H_2 auf je 1 Vol. H_2O), wobei der Alkohol in Lösung überging, während das Amylen unangegriffen blieb. Das auf diesem Wege abgeschiedene, über Na entwässerte Pentylen siedete constant bei 36—37°.

Salzsäure liefert das in Rede stehende Kohlenwasserstoffgemenge gleichfalls ein festes Produkt, welches, was das äussere Aussehen und den Geruch betrifft, an künstlichen Campher erinnert, ohne Rückstand und ohne sich zu zersetzen von 115 — 130° (zum grössten Theil zwischen 120 und 125°) siedete und dabei ein bei 100° schmelzendes, Destillat lieferte. Die ausgeführte Chlorbestimmung wies darauf hin, dass die fragliche Substanz ein Gemenge von $C_6H_{13}Cl$ und $C_7H_{15}Cl$ ist. Die angeführten Thatsachen machen es also sehr wahrscheinlich, dass in der besprochenen Reaction aus dem Pentylen wenigstens zwei Kohlenwasserstoffe: ein Hexylen und ein Heptylen entstehen. Die Besprechung der Structur der erhaltenen Olefine und des Mechanismus ihrer Entstehungsreaction verschiebt Hr. Eltekoff bis auf Zuendeführung der von ihm unternommenen Untersuchungen mit absolut reinem Trimethyläthylen, Isopropyläthylen und mit dem Amylen, welches aus dem optisch activen Amylalkohol entsteht.

Diese Mittheilung giebt Hrn. Butlerow zu folgender Aeusserung Anlass. Die interessanten, von Hrn. Eltekoff aufgefundenen Thatsachen hätten seine (Butlerow's) Vermuthung gerechtfertigt und seine Idee realisirt, welche er in dem Mémoire „Sur l'isodibutylène etc." [1]) in folgender Weise ausgedrückt hat: „Il n'est pas impossible, qu'en choisissant des certains alcools on de mélanges d'un alcool (ou bien d'un dérivé renfermant la radical alcoolique) et d'un hydrocarbure simple C_nH_{2n}, on parvienne à former des hydrocarbures C_nH_{2n} plus complex, en soudant entre eux les résidus renfermant un nombre inégal des atomes de carbone et provenant des hydrocarbures simples C_nH_{2n} et des alcools des catégories différentes . . ." Bei einer solchen Uebereinstimmung seiner Idee mit den von Eltekoff erlangten Resultaten, sei es natürlich, dass auch die Experimente des letzteren auf die in seinem Laboratorium seit etwa ein Jahr von Fräulein Lermontoff begonnen stiessen. In der Absicht, möglichst glatt verlaufende Reactionen aufzufinden und jeglichen Anlass zur Atomumlagerung zu vermeiden, beschränkte sich Fräulein Lermontoff auf tiefer liegende Temperaturen (100 — 150°). Es reagirte mit CH_3J, Trimethylcarbinoljodür u. s. f. auf Isobutylen in Gegenwart von ZnO und MgO, und erhielt höher als die zur Reaction genommenen siedende, noch nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe. Es sei selbstverständlich, dass man beabsichtigte, analoge Experimente auch mit Trimethyläthylen auszuführen und unter anderem den Kohlenwasserstoff C_9H_{18} herzustellen. Jetzt werde Frl. Lermontoff, in Anbetracht der von Eltekoff erlangten Resultate seine Experimente in dieser Richtung nicht fortsetzten, aber es wäre dabei wün-

[1]) Mémoires de l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg. VII Série. Tome XXIII, No. 4.

schenswerth, dass Hr. Eltekoff auch Isobutylen in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen möchte. Dem Ausgesagten hält Hr. Butlerow beizufügen nöthig, dass das von Eltekoff erhaltene Hexylen zweifelsohne Tetramethyläthylen ist. Dieser letzte Kohlenwasserstoff ist bereits von Pawlow aus Dimethylisopropylcarbinol dargestellt und in das correspondirende Glycol, welches sich als Pynakon erwiesen hat, übergeführt worden. Die Resultate Pawlow's Untersuchung würden bald der Oeffentlichkeit übergeben werden.

Hr. Eltekoff hat noch gefunden, dass Alkyljodüre, Chlorüre und Bromüre beim Erhitzen mit wasserfreiem Pb O bis auf 220 — 225° Alkylene liefert. Isobutyljodür werde dabei vollständig nach der Gleichung $C_4 H_9 J = C_4 H_8 + H J$ zersetzt, Isoamyljodür liefere bis 65 pCt. Amylen und Aethyljodür gebe 35 pCt. Aethylen. Das unter diesen Bedingungen entstehende Amylen sei mit demjenigen, welches aus dem Isoamyljodür unter dem Einflusse weingeistiger Kalilauge entsteht, isomer, nämlich beinahe absolut reines Trimethyläthylen, während dort bekanntlich Isopropyläthylen entsteht.

Hr. Menschutkin verliest eine, die chemische Natur der Mesoxalsäure besprechende Abhandlung des Hrn. Petrieff. Die Zusammensetzung des Aethylesters der Mesoxalsäure und aller, von Deichsel studirten Salze derselben mit Ausnahme des Ammoniaksalzes weist bekanntlich darauf hin, dass die in Rede stehende Säure nach der Formel $C_3 H_4 O_6$ zusammengesetzt, d. h. dass sie keine Ketonsäure $CO.(COOH)_2$, sondern vielmehr Dihydroxymalonsäure $C(OH)_2 (COOH)_2$ ist. Gegen diese Auffassung der Constitution der Mesoxalsäure sprach nur, wie gesagt, die Zusammensetzung ihres Ammoniumsalzes, welches, nach Deichsel's Angaben, um H_2O ärmer als die übrigen Salze sein soll. Diesen Widerspruch hat Hr. Petrieff jetzt beseitigt, denn es ist ihm gelungen, durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Ammoncarbonat ein, den übrigen Salzen vollkommen analog zusammengesetztes Ammoniaksalz herzustellen. Dasselbe bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum als eine teigartige, klebrige Masse, welche sich nach einiger Zeit in weisse, nadelförmige Krystalle umsetzt, zurück; die Krystalle sind leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich. Beim Stehen an der Luft erleidet das Salz keinerlei Veränderung. Diese Verschiedenheit in den Eigenschaften und Zusammensetzung der von Deichsel und von Petrieff beschriebenen Ammoniaksalze ist der letztere durch die Annahme zu erklären geneigt, Deichsel habe nicht das Ammoniaksalz der Mesoxalsäure, sondern ihres Monoamids in Händen gehabt. Diese Muthmassung findet in der Verfahrungsweise, vermittelst deren Deichsel sein Salz hergestellt hat, eine Stütze; derselbe behandelte nämlich eine weingeistige Lösung der Mesoxalsäure mit $N H_3$. Nun ist es aber sehr

möglich, dass beim Auflösen der Mesoxalsäure in Alkohol ihr saurer Aethylester, welcher mit NH_3 das Monoamid geben könnte, entsteht. Und dieses ist um so wahrscheinlicher, als die von Deichsel beobachteten Eigenschaften des fraglichen Salzes denjenigen des Doppelamids sehr ähnlich sind. Nach Deichsel's Angaben röthet sich beim Stehen an der Luft, wie das trockene Salz, so auch seine wässerige Lösung; in derselben Weise verhält sich unter den genannten Bedingungen das von Petrieff, durch Zersetzung des Mesoxalsäure-Aethylesters durch wässeriges NH_3 oder durch eine alkoholische Lösung desselben hergestellte Doppelamid.

Einen directen Beweis dafür, dass die Mesoxalsäure zwei an einem Kohlenstoffatom befestigte Hydroxyle enthält, liefert Hr. Petrieff durch Herstellung des Diacetatmesoxalsäure-Aethylesters. Diese durch einstündiges Erhitzen (im Wasserbade, in mit Rückflusskühler versehenem Kolben) zweier Moleküle Chloracetyls mit einem Molekül Mesoxalsäure erhaltene Verbindung krystallisirt in weissen, langen, nadelartigen Krystallen und schmilzt, sich theilweise zersetzend, bei 145°. Beim Auflösen in Wasser wird sie zum Theil beim Schütteln mit schwacher, weingeistigen Alkalilauge aber vollständig zersetzt. Die hierbei entstehende Diacetatmesoxalsäure krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 130° und zersetzt sich, darüber hinauf erhitzt. Ihre Alkalisalze werden leicht von Wasser aufgenommen und sind krystallisirbar; die Silber- und Bleisalze sind hingegen unlösliche, pulverartige Niederschläge. Zum Schlusse mag noch erwähnt werden, dass Mesoxalsäure sich in jeder Beziehung als identisch mit der Dioxymalonsäure, welche Petrieff aus Dibrommalonsäure hergestellt hat (diese Berichte VII, 400) erwiesen hat.

Die in Rede stehende Abhandlung bespricht auch verschiedene Verfahrungsweisen zur Darstellung der Tartronsäure. Zur Herstellung derselben bediente sich Hr. Petrieff der Monobrommalonsäure. Um diese letztere zu erhalten, behandelte er eine alkoholische Dibrommalonsäurelösung mit einer solchen Menge von Natriumamalgam, als zur Substitution eines Bromatoms durch Wasserstoff nöthig erschien. Dieser Weg führte jedoch nicht zu der erwarteten Verbindung, sondern zu dem sauren Aethylester der Monobrommalonsäure. Derselbe schiesst beim Stehen seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure in weissen, langen, an der Luft sehr zerfliesslichen Nadeln an. Das in Wasser und Alkohol leichtlösliche Bariumsalz des Esters krystallisirt in weissen, warzenförmigen Krystallen, das Silbersalz in langen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche viel Wasser zum Auflösen bedürfen. Beim Stehen beginnt das Salz, unter Bromsilberabscheidung, sich zu zersetzen. Die freie Monobrommalonsäure konnte Hr. Petrieff durch Reduction der wässerigen Lösung der Dibrommalonsäure erhalten. Die Reaction geht aber wenig glatt vor sich: so vorsichtig man auch

verfahren mag, es bilden sich stets beträchtliche Mengen von Malonsäure und es entgeht viel Dibrommalonsäure der Reduction. Aus 200 Gr. der letzteren hat Hr. Petrieff nur 5 Gr. der reinen Monobrommalonsäure erhalten können. Die Säure ist leicht in Alkohol löslich und giebt sofort den sauren Aethylester. Aus Aether, von dem sie gleichfalls mit Leichtigkeit aufgenommen wird, krystallisiren kurze, dicke, an der Luft zerfliessliche Nadeln. Ihre Salze sind leichtlöslich und gut krystallisirbar. Die wässerige Lösung des Bariumsalzes wird beim Eindampfen auf dem Wasserbade unter Brombariumabscheidung zum Theil zersetzt; beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in grossen, quadratischen, wasserhaltigen Platten; an der Luft verwittert es leicht, wird matt und in diesem Zustande schwer in Wasser löslich. Silbernitrat fällt aus einer Lösung des Bariumsalzes amorphe Flocken, welche sich beim Stehen in ein krystallinisches Pulver verwandeln; das Silbersalz ist in viel Wasser löslich; in trockenem Zustande schwärzt es sich beim Stehen an der Luft, besonders beim Erwärmen. Aus einer wässerigen, mit Silbernitrat versetzten Lösung der Monobrommalonsäure scheiden sich, nach einiger Zeit, lange, nadelartige Krystalle des sauren Salzes $C_3 H_2 Br Ag O_4$ aus. Aus dieser Monobrommalonsäure erhielt Hr. Petrieff vermittelst $Ag_2 O$ Oxymalonsäure, welche mit der Tartronsäure von Grimo und Dessaignes sich als identisch erwies.

Das Darstellen der Tartronsäure nach der Vorschrift des letzteren Chemikers, d. h. durch Zersetzen der Nitroweinsäure durch Wasser, ist Hrn. Petrieff nicht gelungen. Er erhielt auf diesem Wege, obgleich die Operation auf mancherlei Weise modificirt wurde, stets nur Oxalsäure und Weinsäure.

Eine in der Literatur sich vorfindende Angabe von Perkin und Duppa, (Lieb. Ann. CX, 115) bezüglich der Entstehung von Bromglycolsäure, neben Ag Br, beim Erhitzen des Silbersalzes der Bibromessigsäure mit Wasser auf 100°, bewog Hr. Petrieff, diese Reaction zu wiederholen, um aus der Bromglycol-, Cyanglycolsäure zu erhalten und diese in Tartronsäure umzuwandeln. Es stellte sich aber heraus, dass die besprochene Reaction nicht Monobromglycol-, sondern Glyoxylsäure liefert. Die Tartronsäure darzustellen ist, übrigens Hrn. Petrieff auf anderem Wege aus der Bibromessigsäure gelungen: nämlich durch Behandeln der letzteren mit KCN und Erhitzen des Reactionsproduktes mit concentrirter Kalilauge.

Auch die von Deichsel ausgeführte Reduction der Mesoxalsäure hat Hr. Petrieff wiederholt. Er nahm eine schwache, wässerige Lösung der Dioxymalonsäure und liess auf dieselbe 2procentiges Natriumamalgam einwirken. Die Reaction wurde bei gelindem Erwärmen und unter fortwährendem Schütteln 8 — 10 Stunden lang geleitet; alsdann neutralisirte man das Reactionsprodukt mit Essig-

säure und fällte es partiell mit Bleiacetat aus. Beim Zersetzen des Bleisalzes durch schwache Schwefelsäure stellte es sich heraus, dass die letzteren Fractionen dioxymalonsaures Blei waren, während die beiden ersten plattenartige, bei 150° schmelzende Krystalle lieferten. Der Silbergehalt des aus diesen Krystallen dargestellten Silbersalzes erwies sich = 63.4 pCt., während tartronsaures Silber 64.7 pCt. Ag verlangt und das gleichnamige Salz der Dioxymalonsäure 61.8 pCt. Ag enthält. Von der Vermuthung an der Hand geführt, dieses Salz sei vielleicht ein Gemisch der beiden letzteren Salze und die grössere Löslichkeit des oxymalonsauren Silbers hinsichtlich des dioxymalonsauren in Betracht ziehend, fällte Hr. Petrieff das fragliche Salz fractionsweise aus der Ammoniaksalzlösung aus. Beide Fractionen zeigten aber gleichen Silbergehalt. Es blieb nun die Voraussetzung übrig, das Salz sei tartronsaures Silber, welches $\frac{1}{2} H_2O$ enthält, oder ein Doppelsalz dioxymalon- und oxymalonsauren Silbers. Um die Richtigkeit der ersten Vermuthung zu prüfen, versuchte Petrieff das Salz zu trocknen; unter 100° erlitt es keinen Gewichtsverlust, darüber hinauf erhitzt schwärzte und zersetzte es sich. Es misslang also zu entscheiden, in wie fern diese Voraussetzung richtig ist. Gegen die andere Hypothese spricht der constante hohe Schmelzpunkt der Säure; Dioxymalon- und Tartronsäure, für sich genommen, schmelzen bei tiefer liegenden Temperaturen. Eine wenig wahrscheinliche Vermuthung wäre, nach Hr. Petrieff's Meinung, die, dass bei der ausgeführten Reaction gar keine Reduction stattgefunden habe, dass aber die fragliche Säure möglicher Weise beim Eindampfen der Dioxymalonsäure, welcher etwas $SO_4 H_2$ beigemengt war, durch Wasserverlust entstanden wäre, und dass ihr etwa die Structur

$$(CO.OH)_2 COH \cdots O \cdots COH.(COOH)_2$$

zukäme. Die vollständige Lösung dieses Problems hofft Hr. Petrieff in Zukunft geben zu können. Das Silbersalz der Tartronsäure erhielt Hr. Petrieff durch 15stündiges Reduciren der wässerigen Dioxymalonsäure mit Natriumamalgam bei 85—90°, durch Neutralisiren des Reductionsproduks mit schwacher Salpetersäure und Ausfällen vermittelst Silbernitrats.

Hr. Setschenoff hält einen Vortrag über diejenigen Bestandtheile des Blutserums, durch welche die Kohlensäureabsorption bedingt wird. Die bis jetzt bekannten, hierher gehörenden, experimentalen Ergebnisse können in folgender Weise resumirt werden. Die Asche des Ochsen-, Pferde-, Hunde-, Schwein- und Menschenserums enthält einen Ueberschuss an K, Na, Mg und Ca im Verhältniss zu den anorganischen Säuren. Im Serum selbst muss dieser Ueberschuss noch grösser sein, da ein beträchtlicher Theil der in der Asche enthaltenen Schwefel- und Phosphorsäure der Verbrennung organischer Verbindungen sein Entstehen verdankt. Rechnen wir,

nach Sertoli[1]), aus Bunge's[2]) Zahlen für die Asche des Ochsen-, Pferde- und Hundeserums den Ueberschuss von K und Na auf K_2O und Na_2O um und nehmen an, dass beide Basen als Bicarbonate im Serum vorhanden sind, so würden je 100 Gewichtstheile des Serums genannter Thiere 67 Cbcm., 70 Cbcm. und 53 Cbcm. (reducirt auf 0° und 1000 Mm. Druck) chemisch gebundener Kohlensäure enthalten müssen. Diese Grössen übertreffen aber mehr als anderthalb Mal den normalen Kohlensäuregehalt des Serums. Ein Theil der Basen (es ist mit Bestimmtheit unbekannt welche von ihnen) ist im Serum jedenfalls in Form von Bicarbonaten enthalten. Dies gehe daraus hervor, dass im Serum, selbst nach langem Kochen im Vacuum, immer noch CO_2 zurückbleibt, welche nur durch Ansäuern entfernt werden kann. Ein anderer Theil tritt, wie directe Bestimmungen in den Diffusaten dialysirten Serums zeigen, als PNa_2OH_4 auf; der Gehalt an diesem Salze ist jedoch, wenigstens beim Ochsenserum, nach Sertoli's Untersuchung, so unbedeutend, dass die von ihm bedingte Quantität der chemisch absorbirbaren Kohlensäure für je 100 Volum des Serums nicht mehr als 0.75 Volum betragen kann. Hieraus folgt, dass die im Serum enthaltene Kohlensäure ausschliesslich an Mineralbasen gebunden ist, dass aber die im Serum anwesende Quantität von Kohlen- und Phosphorsäure zur Bindung des Gesammtgehalt des Serums an Alkali nicht ausreicht. Diesen Ueberschuss hält Sertoli für gebunden mit den Albuminen des Serums, schreibt den letzteren, von indirecten und nach Setschenoffs Meinung äusserst vagen Experimenten ausgehend, einen so scharf ausgeprägten sauren Character, wie die Zersetzbarkeit im Vacuum von CNa_2O_3 durch vermittelst Alkohol coagulirtes Serumalbumin, zu und erklärt hierdurch das Deficit der Kohlensäure im Serum. Um zu entscheiden, in wiefern diese Schlussfolgerung begründet ist, unternahm Hr. Setschenoff in Gemeinschaft mit den HH. Mratschkowsky, Pokrowsky, Troitzky und Tschichatscheff eine ganze Reihe von Experimenten. Auf eine directe Prüfung von Sertoli's Idee legte Hr. Setschenoff besonderes Gewicht, da, wäre den Eiweissstoffen in der That ein so scharf ausgeprägter saurer Character, wie dieser Forscher meint, eigen, alle Fragen bezüglich des Zustandes, in welchem Kohlensäure im Serum enthalten ist, und der Fähigkeit derselben aus dem flüssigen Theile des Bluts in die Lunge zu diffundiren, als auch die Abhängigkeit der Grösse der chemischen Absorption vom Drucke eine äusserst einfache Erklärung finden könnten. Es braucht nämlich bloss angenommen zu werden, dass die Kohlensäureabsorption von Seiten des Plasmas in einer Zersetzung der alkalischen Albuminate vermittelst dieses Gases besteht,

---

[1]) Med. chem. Unters. von Hoppe-Seyler III, 1868.

[2]) Zeitschr. f. Biol. XII, 191.

welche um desto mehr von der vollkommenen Erschöpfung (bei der die gesammte Quantität des im Albuminate enthaltenden Alkalis sich in Bicarbonat verwandeln würde) entfernt, je geringer die Spannung der zersetzenden Kohlensäure ist. Vor allem liess Hr. Setschenoff Kohlensäure von einer Mischung von NaHO mit dialysirtem Eiweiss des Hühnereies und von Serumcaseïn (Paraglobulin mit CNa_2O_3) absorbiren. Wäre Sertoli's Meinung richtig, so könnte weder in dem einen, noch in dem anderen Falle, die Quantität der chemisch absorbirten Kohlensäure der Reaction der Bicarbonatlösung entsprechen, während in der Wirklichkeit die Resultate gerade dieser Reaction entsprechen. Ausserdem kochte Hr. Setschenoff eine Mischung von Paraglobulin mit $CNaHO_3$ im Vacuum und theilte die Flüssigkeit in 2 Theile; obgleich nun die eine Hälfte unter geringem Drucke, die andere unter beträchtlich grösserem mit Kohlensäure gesättigt wurde, war keine Verschiedenheit in der chemischen Absorption wahrnehmbar. Auch aus einem Vergleich der Experimente mit Mischungen aus Bicarbonaten und Paraglobulin mit Versuchen der Kohlensäureabsorption der unter gleichen Bedingungen, wie die erwähnten Mischungen, im Vacuum ausgekochten, reinen Bicarbonatlösung, hat es sich gezeigt, dass Serumcaseïn nicht im Mindesten die Zersetzbarkeit der Bicarbonate im Vacuum begünstigt. Dieses Experiment hat Setschenoff mit einer aus $CNaHO_3$ und dialysirtem Paraglobulin bereiteten Mischung wiederholt, weil das aus Serum ausgefällte Paraglobulin stets etwas Alkali enthält und deshalb vorausgesetzt werden konnte, dass die Unfähigkeit dieser Substanz Bicarbonate zu zersetzen, von diesem Umstande bedingt wird. Jedoch auch dieser Versuch lieferte negative Resultate.

Die Vermuthung Sertoli's wurde also nicht gerechtfertigt und es kann die Ursache, weshalb die chemische Absorbirbarkeit der Kohlensäure von Seiten des Serums vom Drucke abhängig ist, nicht den Eiweissstoffen zugeschrieben werden. Diese Erscheinung wird, wie weitere Experimente dargethan haben, wenigstens zum Theil durch das Fett des Serums verursacht. Hr. Setschenoff nahm eine Lösung von CNa_2O_3, deren Concentration der chemischen Absorbirbarkeit des Serums entsprach, vermischte 100 Cc. einer solchen Lösung mit dem aus 100 Cc. Serum erhaltenen ätherischen Extracte und veranstaltete zwei parallele Experimente mit der Absorption bei mittlerem und geringem Drucke. Die Grösse der chemischen Absorbirbarkeit erwies sich hierbei abhängig vom Drucke. Diese Erscheinung interpretirt Setschenoff in folgender Weise. Wird das Serum vor der Absorption von Gasen befreit, so geht ein Theil des Bicarbonats in CNa_2O_3, welches die Fette verseift, über; bei darauffolgender Absorption von Kohlensäure verbindet sich diese nicht nur mit Carbonaten, sondern reagirt auch mit den Seifen. Hr. Setschenoff hält es für

möglich, dass ähnliche Resultate Mischungen von CNa_2O_3 mit dem im Serum vermuthlich enthaltenem Lecithin geben werden. Nur das Eine könne für festgestellt angesehen werden, nämlich, dass der flüssige Theil des Blutes in den natürlichen Verhältnissen weniger schwach gebundenen Kohlensäure enthalten muss, als das künstlich von Gasen befreite und erst dann mit Kohlensäure unter dem der Spannung dieses Gases in den Capillaren des Körpers entsprechendem Drucke gesättigte Serum.

Mit der Lösung der Frage über den Gehalt des Serums der Grasfresser an PNa_2HO_4 hat sich Hr. Mratschkowsky beschäftigt und in dieser Richtung das Kalb- und Schaafserum untersucht. Derselbe verglich unter einander die Resultate quantitativer Phosphorsäurebestimmungen im Diffusate des Serums und in der nach Sertoli's Vorschrift bereiteten Asche desselben. Er erhielt Zahlen, welche zwar grösser als die von Sertoli gegebenen, aber doch so gering sind, dass den Phosphaten eine merkliche Rolle in dem Abnehmen der Absorbirbarkeit der Kohlensäure vom Serum mit dem Drucke nicht zugeschrieben werden kann. Versuche, die Carbonate im Serum zu dosiren sind im Gange, aber noch nicht abgeschlossen.

St. Petersburg, 12. Februar 1878.

---

101. Bericht über Patente.

Hr. James Hargreaves in Widnes (Engl. P. No. 818, vom 28. Febr. 1877) hat Verbesserungen an dem von ihm herrührenden Verfahren der Darstellung von Kalium- und Natriumsulfat (Einwirkung von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf auf die Chloride) angebracht. Die Chloride werden nicht mehr mit Wasser benetzt, sondern mit Wasserdampf behandelt, wodurch Trocknen und Formen erleichtert wird. Die Verbesserungen der Ofenconstruction bewirken eine bessere Ausnutzung der Feuergase und continuirlichen Betrieb. Ein zur Zersetzung der Chloride besonders geeignetes Gasgemisch erhält der Erfinder dadurch, dass er überhitzten Wasserdampf unter die brennenden Pyrite leitet.

Hr. Henry Parkes in Birmingham (Engl. P. No. 910) hat die Darstellung von Nickel aus Neu-Caledonischen Erzen (Pimelit, Nickel-Magnesium-Silicat) verbessert. Die gepulverten Erze werden mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Letztere enthält vortheilhaft geringe Mengen starker Salpeter-, Salz- oder Flusssäure oder Körper, welche diese Säuren entwickeln. Auch werden Hypochlorite oder Chlorgas angewendet. Nach Beendigung der heftigen Reaction wird die gepulverte harte Masse mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung enthält das Nickel als bei Anwendung von Chlor als Chlorid. Die Trennung des Nickels Sulfat,

von Eisen und Magnesia und Darstellung in metallischem Zustand bieten nichts Besonderes. Nach einem anderen Verfahren schmilzt der Erf. die Erze mit Blei oder Zink oder deren Oxyden zusammen, reducirt mit Kohle, löst die Legirung und trennt Nickel von den beiden anderen Metallen in bekannter Weise. Aus der Zinklegirung kann das Zink abdestillirt werden. Aus kupferhaltigen Nickelerzen wird eine Kupfer-Nickel-Legirung dargestellt, welche den positiven Pol einer elektrischen Leitung bildet, während der negative aus einer Kupferplatte besteht. Die Metalle befinden sich in einer Lösung von Kupfer- oder Nickelsulfat.

Das Verfahren, Glas irisirend zu machen durch Einwirkung von 10 bis 20procentiger Salzsäure unter Druck und bei einer Temperatur von 120 bis 150° ist Hrn. L. Clémandot in Paris patentirt worden (Engl. P. No. 954, v. 9. März 1877).

In Bezug auf die Herstellung künstlicher Steine liegen zwei Patente vor. Hr. Zernikow in Oderberg (D. P. No. 502, v. 2. Juli 1877) mischt Sand und Kalk (2 bis 30 pCt. CaO) innig und erhitzt das Gemisch mit Dampf in einem mit Rührwerk versehenen Kessel. Nachdem der Inhalt des Kessels die Temperatur des unter 2 Atmosph. stehenden Dampfes (120°) angenommen hat, wird der Dampf in einen den Kessel umhüllenden Mantel geleitet. Dieses Kochen dauert etwa 12 Tage. Darauf wird die Masse vom überschüssigen Wasser getrennt und lässt sich nun in jede beliebige Form bringen.

Hr. Ed. Braun in Saarbrücken (D. P. No. 503, v. 3. Juli 1877) stellt künstliche Pflastersteine dar, die zunächst wegen ihrer Form bemerkbar sind. Sie sind keilförmig, auf beiden Enden befinden sich abgestumpfte Pyramiden. Ein daraus hergestelltes Pflaster ist sehr fest, ohne dass die einzelnen Steine durch Mörtel verbunden zu werden brauchten; sie sind auf beide Seiten verlegbar. Die Pflastersteine bestehen aus drei Schichten. Die Ober- und Unterflächenschicht wird gemischt aus Steinzeugthon, Kies (Quarzmehl) und schmelzbaren Silicaten als Flussmittel. Die die Hauptmasse ausmachende Zwischenkörperschicht besteht aus gewöhnlichem Ziegelthon, scharf- und grobkörnigem Quarzsand, Chamotte, Koks oder Steinkohlengries. Um diese verschiedenen Schichten an einander zu schmelzen, wird eine Bindeschicht aus Thon, Kalkmilch, Wasserglas dazwischen gebracht. Die Brauchbarkeit dieser Steine dürfte wegen der verschiedenen Schmelzbarkeit und Ausdehnung der Schichten gerechte Bedenken erregen.

Eine schwarze Farbe ist Hrn. Cannell Bunn in Stoke Ferry patentirt worden (Engl. P. No. 596, v. 13. Februar 1877), welcher dieselbe aus einer Mischung von calcinirten phosphorhaltigen Eisenerzen und Torfkohle bildet. Die Mischung wird mit Leinöl versetzt.

Hr. Sam. Cabot in Boston (Ver. St. P. No. 184142) bewerkstelligt die Destillation von Anthracen durch Einspritzen von leichten Petroleumdämpfen.

Die trockene Destillation von Kohle und bituminösen Körpern fördert Hr. Will. Young in Clippens (Engl. P. No. 1246, vom 29. März 1877) dadurch, dass er die flüchtigen Producte in der Retorte in lebhafter Bewegung erhält durch mechanische Mittel oder durch Ströme von comprimirten Gasen oder Dämpfen. Die Menge der Leuchtgase vermehrt sich durch Zersetzung der Dämpfe und durch Carburation derselben. Zur Abscheidung eines Theiles der condensirbaren Kohlenwasserstoffe ohne die Leuchtkraft wesentlich zu vermindern, gehen die Gase durch enge, gewundene und erhitzte Röhren oder werden durch bereits flüssige Oele geleitet. Die Abzugsöffnung für die Destillationsproducte befindet sich in der Retorte unmittelbar über der Chargiröffnung, so dass etwa eingedrungene Luft gleich wieder entfernt wird, ohne dass sich ein explosives Gemisch bilden kann.

Hr. H. Stacey in Indianopolis (Ver. St. P. 183719 v. 24. Oct. 1876) carburirt Wassergas, indem er dasselbe mit Steinkohlengas und Kohlenwasserstoffdämpfen mischt und das Gemisch durch heisse Röhren leitet.

Hr. Th. Curley in Wilmington (Ver. St. P. 183548, v. 24. Oct. 1876) erhöht die Leuchtfähigkeit des Leucht-Gases durch Zumengung der leichten Dämpfe von Benzol und Naphta. Das Ausscheiden von Naphtalin in die Röhren soll dadurch verhindert werden.

Zur Bleichung und Läuterung von Petroleum und anderen Oelen behandelt Hr. Paul M. Lamb zu London in Canada (Ver. St. P. 183401) dieselben mit Chlor, welches nachher durch einen Luftstrom wieder entfernt wird.

Hr. Th. Waller in London (Engl. P. No. 1235, v. 28. März 1877) verbessert die Waschseife, indem er, so lange dieselbe noch geschmolzen ist, Sägemehl hinzumischt.

Eine Seifencomposition von Hrn. Alpheus Dove in Brookville (Ver. St. P. 184512) besteht aus gewöhnlicher Seife, Soda, Ammoniumcarbonat und Natriumsulfat; eine andere von A. R. Shanton in Utica (Ver. St. P. 183986) aus Sesamölkuchen, Natriumhydrat, Soda, Borax und Chlorammonium.

Ein nichtberauschendes Getränk ist Hrn. Thom. Hogben in London patentirt worden (Engl. P. No. 1222, v. 28. März 1877). Dasselbe besteht aus dem Saft von Trauben, Orangen u. dergl., und einem Auszug von Malz, Hopfen, Chinarinde. Das Gemisch wird mit Gewürzen und mit „flüssigem Phosphor" (sic!) versetzt. Auf letzterem Zusatz soll die heilsame Wirkung des Getränkes beruhen. Ein Zusatz von Salicylsäure verhindert Eintritt der Gährung.

Hr. Kolbe hat ein Reichspatent auf sein bekanntes Verfahren der Darstellung von Salicylsäure erhalten. (D. Pat. No. 426, v. 3. Juli 1877.)

Explosivmittel sind patentirt worden Hrn. J. R. Pory in Brüssel (Ver. St. P. 184020, v. 7. Nov. 1876), bestehend aus Sägemehl, Natriumnitrat, Bariumnitrat, Holzkohle und Salpeter; ferner Hrn. W. H. Leonard in Boston (Ver. St. P. 184043) zu einem continuirlichen Zünder, bestehend aus 40 Schellack, 4 Alkohol, 13 Phosphor, 14 amorphem Phosphor, 32 chlorsaurem Kalium und 12 Mennige.

Künstlichen Dünger bereitet Hr. W. Smith Amies in London aus Kohlen (Knochenkohlen oder Holzkohlen, oder Steinkohlen u. s. w.), 6 Gewichtsth., Eisensulfat 1 Gewichtsth., Soda oder Potasche, oder Petroleum, je 1 bis 6 Gewichtsth. Der Erfinder verspricht sich von diesem Dünger ausgezeichnete Wirkungen auf die Vegetation.

Die HH. P. Smith in Roslyn und J. Johnson in Huntington (Ver. St. P. 183819) benutzen zu künstlichem Dünger Lederabfälle, die mit Schwefelsäure, Holzessig und Fuselöl behandelt werden. Auch werden Wachs und Papier hinzugesetzt.

Hr. Rob. Zell in Baltimore (Ver. St. P. No. 183142) trennt zur Bereitung von Dünger Excremente in einen flüssigen und halbflüssigen Theil. Aus ersterem wird durch Destillation Ammoniak entwickelt, das in die mit Schwefelsäure versetzte halbflüssige Masse geleitet wird.

Hr. Charles Lebée in Paris (Engl. P. No. 1064, v. 16. März 1877) behandelt Cloakenstoffe in der Weise, dass er sie aus einem Kanal, der durch eine Mauer vom Flusse getrennt ist, in auf letzterem befindlichen Böte leitet. Die Masse gelangt in die Vorderspitze von Boot *a*, fliesst langsam bis ans Ende, dann durch eine Röhre zurück in den vordern Theil von Boot *b*, auf welchem Wege sie mit Reagentien versetzt werden. Aus dem hinteren Theil von Boot *b* fliesst dann klares Wasser in den Fluss. Wenn die Böte mit festen Massen gefüllt sind, werden sie entfernt.

Hr. Jos. Toussaint in Birmingham (Engl. Pat. No. 584, v. 12. Febr. 1877) stellt Schmelztiegel für Metalle her, welche eine vom Boden ausgehende Ausflussröhre haben, die durch die Ofenwand führt.

Hr. Heinr. Hirzel in Leipzig (D. P. No. 405, v. 11. Sept. 1877) benutzt zur Bereitung von Leuchtgas aus Oelen eine kugelförmige Retorte.

Einen recht hübschen Trockenapparat hat Hr. G. Crespel in Frankfurt a. M. construirt (D. P. No. 76 v. 8. Juli 1877). Derselbe besteht aus einem doppelwandigen Cylinder. Der Zwischenraum

wird durch eine mit Hahn versehene Trichterröhre mit Wasser gefüllt. Der unter dem Cylinder befindliche Luftraum wird durch Gas erhitzt. Der Zwischenraum ist noch mit Wasserstandsrohr, sowie Manometer und Sicherheitsventil für Hochdruck versehen. Der Deckel besteht aus doppeltem polirten Blech mit dazwischen liegender Wollen-Einlage; er hält ein Thermometer und hat einen Schlitz, durch welchen ein Draht mit Schale, auf welcher die zu trocknende Substanz liegt, hindurchgeht. Der Draht ist oben an einem Waagebalken befestigt und hat oben noch ein Schälchen für Taragewichte. Den anderen Waagebalken bildet ein Zeiger, der auf einer Scala spielt. Die Waage ist in Gleichgewicht, wenn die obere und untere Schale mit einem Gewicht von 20 Gr. belastet sind. Auf der Scala ist der Wasserverlust direct abzulesen. Diese Wägevorrichtung kann durch eine „excentrische Waage" ersetzt werden. Auf der einen Seite eines horizontal liegenden Cylinders hängt die Waageschale an einem dünnen Seidenfaden, auf der andern ein Gegengewicht. Die Axe des Cylinders ist mit einer geringen Excentricität eingesetzt (je geringer dieselbe, desto grösser die Empfindlichkeit der Waage). Bei stabilem Gleichgewicht steht ein an dem Cylinder befestigter Zeiger auf einem bestimmten Punkte, bei Belastung der Waageschale mit 20 Gr. auf einem andern Punkte; bei Abnahme des Gewichts durchläuft derselbe eine zwischen diesen Punkten liegende Scala. — Der Apparat kann auch zur Bestimmung des Volumgewichtes bei verschiedenen Temperaturen dienen, wenn der innere Trockenraum mit Wasser gefüllt ist und die Substanz nach einander auf die Taraschale und auf die untere Waagschale gelegt wird.

An Thermometern mit Milchglasscala ruft die mangelhafte Befestigung derselben manche Unannehmlichkeiten hervor. Ist die Scala mit Lack angekittet, so tritt beim Erwärmen des Thermometers eine Erweichung des Kittes und Senkung der Scala ein. Sind Scala und Capillarröhre fest mit einander verbunden, so finden in Folge der schnelleren Erwärmung der letzteren Verzerrungen und Spannungen statt, die oft verhängnissvoll werden können. Verbesserungen in der Befestigung von Milchglasscalen hat nun Hr. R. Fuess in Berlin angebracht (D. P. No. 389, v. 2. Aug. 1877). Das untere Ende der Scala hat eine feste unveränderliche Unterlage. Im untern und obern Theil des Umhüllungsrohres sind kleine Glasbecher eingeschmolzen, deren Ränder Einschnitte zur Aufnahme der Scala haben. Zwischen Scala und oberem Becher befindet sich ein federndes Metallblättchen, welches die Scala stets nach unten drückt, ohne sie jedoch in ihrer Ausdehnung zu behindern. Die Capillarröhre geht durch die hohlen Becher frei hindurch, erhält aber einige Führungen durch Schlingen von haarfeinem Platindraht, die durch kleine Bohrungen der Milchglasplatte hindurchgezogen sind. So ist die Ca-

pillarröhre in unveränderliche Beziehung zur Scala gebracht, und beide, sowie die Umhüllungsröhre können sich unabhängig von einander ausdehnen.

Einige weitere Patente, zu deren Verständniss die Zeichnung erforderlich sein würde, führen wir nur ganz kurz an.

Thom. Whitwell in Stockton on Tees. Verbesserter Whitwell'scher Winderhitzungsapparat. (D. P. No. 327, v. 10. Aug. 1867.) Der Weg der Gase ist für dieselbe Heizfläche gegen früher verkürzt.

Paul Suckow in Breslau. Reinigungsapparat für Erdölgas. (D. P. No. 382, v. 18. Juli 1877.) Der Reiniger enthält Kratzbürsten, in welchen der Theer sich aus dem Gase abscheidet.

Ferd. Wicke in Barmen. Darstellung von krystallklarem Eis. (D. P. No. 483, v. 9. Sept. 1877.) Die Luft wird aus dem Wasser entfernt.

Gottl. Currle in Ulm. Fabrikation von Eis. (D. P. No. 272, v. 14. Aug. 1877.) Das Wasser wird in möglichst dünnen Schichten durch eigene Verdunstungskälte zum Gefrieren gebracht.

Grosvenor du Vallon und Jules Czete in Birmingham (Engl. P. No. 827, v. 28. Aug. 1877) benutzen in anderer Weise das gleiche Princip zur Erzeugung von Eis.

Stirnemann und Co. in Zürich und A. Gauchet in Brüssel. Apparat zur Erzeugung von Kohlensäure und anderen Gasen. (D. P. No. 579, v. 6. Apr. 1877.) Ein Injector wird zur Mischung des Wassers mit den betreffenden Chemikalien benutzt.

Alb. Fesca in Berlin und Luigi Chiozza in Cervignano. Nutsch-Apparat für nasse Stärke (D. P. No. 528, v. 31. Juli 1877).

Wilh. Fischbach in Siegen. Bergwerkslampe zur Beleuchtung von Kohlen- und anderen Gruben mit Gas (D. P. No. 513, v. 6. Juli 1877).

John Davenport Shakespear in Ramsgate. Sicherheitslampe (Engl. P. No. 364, v. 27. Jan. 1877).

Berichtigungen.

XI. Jahrgang, Heft 8, Seite 338, Zeile 16 v. o. lies: „das“ statt „den“.
- - - 311, - 15 v. u. lies: „Gintl“ statt „Ginso“.

Nächste Sitzung: Montag, 11. März 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 11. März 1878.

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

Der Vorsitzende begrüsst als Gast Hrn. Aug. Clemm aus Ludwigshafen und die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich die HHrn.: H. Caro aus Ludwigshafen, H. Grüneberg aus Kalk, R. Hasenclever aus Stollberg, P. W. Hofmann aus Ludwigshafen, W. Kalle aus Bieberich und H. Trommsdorff aus Erfurt.

Hr. Biedermann theilt mit, dass Hr. H. Wislicenus für die Bibliothek eine Anzahl chemischer, von der Universität Würzburg genehmigter Dissertationen übersandt habe und weist darauf hin, dass die Bibliothek der Gesellschaft der geeigneteste Sammelplatz für derartige Schriften sei.

Auch der Vorsitzende hält die Einsendung von chemischen Dissertationen für durchaus erwünscht, da darin häufig Beobachtungen mitgetheilt seien, welche anderweitig nicht veröffentlicht würden.

Der Vorsitzende lenkt alsdann die Aufmerksamkeit der Versammlung auf einige schöne Wandbilder, welche die Fabrikation des Bessemer Stahls, des Zuckers und des Bieres, sowie die Construction des Gloverthurms, der Carré'schen Ammoniak-Eismaschine und der von der Grossindustrie angewandten Salzsäure-Condensations-Vorrichtungen veranschaulichen und für die Zwecke der Illustration chemisch-technologischer Vorlesungen bestimmt sind. Es seien dies die ersten sechs Nummern einer Reihe von der chemischen Industrie gewidmeten Blättern, deren Herausgabe die HHrn. Lenoir und Forster in Wien beabsichtigen. Ein solches Unternehmen müsse in jeder Beziehung als ein sehr zeitgemässes begrüsst werden und sei es angesichts der grossen Kosten, welche die Herstellung solcher Blätter in Farbendruck bedinge und des in der That sehr niedrig gestellten Preises (10 ℳ pro Blatt) zu wünschen, dass das Unternehmen sich einer recht umfangreichen Unterstützung seitens des chemischen Lehrkörpers zu erfreuen haben möge.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. F. Kohlrausch, Professor, Würzburg;

Theodor Haege, Gewerbe-Akademie zu Berlin, Klosterstrasse 36;

Heinr. Siats Wageningen in Holland;

Joh. Bock, Chem. techn. Laborat., Polytechnic. Carlsruhe;
Köhler in Leipzig, Rossstr. 15, III;
Cecil N. Hake in Stassfurt;
Clifford Richardson in Bonn, Weberstr. 48;
Dr. G. Franck, Fabrikbesitzer in Küppersteg bei Cöln;
Jul. Hessert, Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München;
K. Buschka in Schwerin, Alexandrinenstr. 19;
A. Wilh. Kahlbaum, Commerzienrath, Berlin SO., Schlesischestr. 13/14;
Harry W. Jaynes, Chem. Univ.-Laborat. in Heidelberg;
Adolph Lehne in Freiburg i. Br., Nussmannstr. 6;
Guiseppi Magatti, Chem. Univ.-Laborat. in Berlin;
Jul. Schonborn, Chem. Univ.-Laborat. in Heidelberg;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

R. H. C. Nerile in Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England (durch Charles Graham und R. Gerstl);
H. A. Mott, Dr. phil., New-York, Wall Street 98 (durch C. Liebermann und M. E. Waldstein);
Dr. Theod. Weyl, pract. Arzt in Berlin, Potsdamerstr. 134b (durch E. Baumann und F. Tiemann);
Ernst Otto Beckmann, Chem. Laborat. in Leipzig, Waisenhausstr. 29 (durch E. v. Meyer und E. Carstanjen);
Georges Koechlin, Zürich, Rennweg 32 (durch Victor Meyer und G. Lunge);
Dr. Hugo Hassenkamp in Elberfeld, Vogelsaue 6 (durch R. Lindhorst und P. Rasenack).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

J. Wislicenus. Regnault-Strecker's kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 4. Abtheilung. 6. Aufl. Braunschweig 1876. (Vom Verf.)
Derselbe. Regnault-Strecker's kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 1. u. 2. Lieferung. 9. Aufl. Braunschweig 1878. (Vom Verf.)
V. v. Richter. Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl. Bonn 1878. (Vom Verf.)
Em. Schöne. Experimental-Untersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd. Moskau 1875. [In russischer Sprache.] (Vom Verf.)
Derselbe. Zur Frage über das Vorkommen von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der atmosphärischen Luft. Moskau 1877. [In russischer Sprache.] (Vom Verf.)
J. W. Johnson u. R. H. Chittenden. On Schweitzer's New Acid Ammonium Sulfates. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

102. Alex. Naumann: Zur molekularen Constitution der Dämpfe, als Antwort auf Horstmann's Bemerkungen.

(Eingegangen am 15. Februar.)

A. Horstmann [1]) hat an meine [2]) seitherigen Untersuchungen über die Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf und die darauf gegründete Methode der Molekulargewichtsbestimmung einige Bemerkungen geknüpft, welche den Schein erwecken könnten, als ob Horstmann die Priorität des dargelegten Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung gebühre.

Zunächst substituirt Horstmann dem von mir gebrauchten Ausdruck „Molekulargewichtsbestimmung" das Wort „Dampfdichtebestimmung". Es liegt darin eine nicht unwesentliche Aenderung. Ich habe durch meine Destillationsversuche den experimentellen Nachweis geliefert, dass das in Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Bestandtheile gleich ist dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Gemengtheile für sich bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, und auf diese thatsächliche Beziehung meine Methode der Molekulargewichtsbestimmung gegründet. Aus der Gleichheit der beiden genannten Verhältnisse folgt aber noch keineswegs die Gleichheit der Dampfdichte der einzelnen Gemengtheile für sich mit derjenigen im Dampfgemenge. (Wenn $a:b = c:d$, so ist nicht nothwendig $a = c$ und $b = d$.) Im Gegentheil liegt Grund genug zu der Annahme vor, dass bei gleicher Temperatur der gleiche Raum ein grösseres Gewicht eines isolirten gesättigten Dampfs einschliesst, als wenn der Dampf in einem Gemenge mit einem indifferenten Gase oder Dampf den gleichen Partialdruck ausübt wie vorher für sich. Ich meinestheils habe aber diese Frage nicht berührt, sondern mich ausschliesslich an die thatsächlich beobachteten Verhältnisse gehalten. Demgemäss konnte ich nur von „Molekulargewicht" reden. Wenn mir nun Horstmann dafür „Dampfdichte" substituirt, so entscheidet er damit nicht nur ganz willkürlich über die erwähnte Frage, sondern entstellt auch den Sinn, in dem ich meine Untersuchungen mitgetheilt und für die Bestimmung des Molekulargewichts benutzt habe.

Freilich, wenn Horstmann meine Molekulargewichtsbestimmung zu einer Dampfdichtebestimmung stempelt, so kann er mit einem um so grösseren Schein von Berechtigung auch umgekehrt verfahren.

[1]) Diese Berichte XI, 204

[2]) Ebendaselbst X, 1121, 1819, 2014, 2099.

Wenn Horstmann seiner Zeit nur im Entferntesten daran gedacht hätte, dass die Verdunstung der Essigsäure in Luft die Möglichkeit der Bestimmung des Molekulargewichts hochsiedender oder ohne Zersetzung nicht siedender Körper auch in den Dämpfen des Wassers oder anderer Flüssigkeiten voraussehen liesse, ich glaube er würde eine betreffende Bemerkung sicherlich nicht unterdrückt haben. Und so sind denn auch seine damaligen Versuche mit Essigsäure weder für ihn selbst noch für irgend einen Anderen der Ausgangspunkt zur Begründung einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung geworden, wie ich solche neulich aus meinen Beobachtungen über die Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf entwickelt habe, mit besonderem Hinweis auf hochsiedende und ohne Zersetzung nicht siedende Körper, für welche die bekannten Methoden im Stich lassen.

Horstmann bemerkt schliesslich, ich scheine schon bei meiner [1]) früheren Untersuchung über die Dampfdichten der Essigsäure, wie heute, seine [2]) diesbezügliche Mittheilung übersehen zu haben. Dem gegenüber muss ich darauf aufmerksam machen, dass in der nicht einmal eine Druckseite einnehmenden Zusammenstellung meiner Resultate in der Anmerkung gesagt ist: „Die angestellten Versuche sind in ausführlicher Abhandlung mitgetheilt an die Redaction der Annal. Chem. u. Pharm.“ Daselbst Bd. 155, S. 326 u. S. 329 ist auf solche Horstmann'schen Versuche Bezug genommen worden, welche den meinigen insofern vergleichbar waren, als sie ebenfalls mit Essigsäuredampf ohne Vermischung mit Luft ausgeführt worden waren. Und zwar geht aus der zweitgenannten Stelle hervor, dass Horstmann mit unreinem Eisessig gearbeitet hatte, für den er selbst [3]) einen Schmelzpunkt von 14.0° angiebt, statt 16.7°. Am angeführten Orte habe ich durch vergleichende Versuche näher dargelegt, dass dieser Umstand die Abweichung der Horstmann'schen Ergebnisse von den meinigen genügend erklärt. Auf die Versuche Horstmann's mit Essigsäure im Luftstrom damals Bezug zu nehmen hatte ich keine Veranlassung, da ich nicht die Berechtigung anerkenne, die molekulare Constitution eines mit einer grossen Luftmenge gemischten Dampfs gleich zu setzen derjenigen des unvermischten Dampfs. Zu dem lag keine Angabe vor, dass Horstmann im Luftstrom eine andere Essigsäure angewandt habe als früher. Aus letzterem Grunde sind auch neulich die betreffenden Versuche unerwähnt geblieben. Ich hätte sonst der beiläufigen Bemerkung: „Ferner beabsichtige ich die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens für Ermittelung der Abhängigkeit der molekularen Constitution der Dämpfe von der Temperatur

[1]) Diese Berichte 1870, III, 702.
[2]) Diese Berichte 1870, III, 78.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. VI, 61.

zu prüfen z. B. für Schwefel oder für Essigsäure..." den Zusatz geben müssen: für letztere um so mehr, da keine Angabe darüber vorliegt, dass die von Horstmann im Luftstrom geprüfte Essigsäure sorgfältiger gereinigt gewesen ist als die von Demselben bei früheren Versuchen angewandte vom Schmelzpunkt 14.0° statt 16.7°.

Giessen, 14. Februar 1878.

---

103. E. Schunck u. H. Römer: Ueber den Vergleich des ε-Purpurins mit der Purpuroxanthincarbonsäure und über Anthraflavon.
(Eingegangen im Februar.)

Im Decemberheft dieser Berichte (Band X, pag. 2166) findet sich eine längere Erwiderung des Hrn. Rosenstiehl, zunächst auf einige Bemerkungen, die wir über die von ihm unter dem Namen ε-Purpurin beschriebene Substanz und über die Spaltungsprodukte des Anthraflavons gemacht haben; ferner die Behauptung, dass uns die Untersuchung der Letzteren nicht zukomme.

Wir halten eine Discussion des ersten Punktes für überflüssig; die beiderseitig angeführten Zahlen und sonstigen Daten sprechen genügend für sich selbst. Wir wollen nur nochmals darauf hinweisen, dass unsere Bemerkungen rein sachlicher Natur sind, sie enthalten keinen Vorwurf für Hrn. Rosenstiehl, dass er ein Gemisch für einen analysenreinen Körper angesehen hat, was wohl einem Jeden passiren kann. Sie sollen vielmehr darauf hinweisen mit welcher Leichtigkeit Hr. Rosenstiehl ein solches Gemenge, wie es das ε-Purpurin ist, trotz der grossen Abweichung seiner analytischen Resultate, trotz seiner wohl etwas auffälligen Angaben über die Bildung aus Purpuroxanthin etc., und zwar ohne jede Revision derselben, mit der Purpuroxanthincarbonsäure identisch erklärt.

Folgende Betrachtung wird nun noch zeigen, dass wir das mit ε-Purpurin bezeichnete Produkt wohl nicht mit Unrecht als ein Gemenge verschiedener Körper kennzeichneten. Im Anfang der Erwiderung des Hrn. Rosenstiehl lesen wir, dass das Rohprodukt, aus welchem das ε-Purpurin abgeschieden worden ist, aus diesem, aus Purpurin und Purpurinhydrat bestand. Die Verbrennung des ε-Purpurins soll aber die um 2½ pCt. C. zu hohen Zahlen gegeben haben, weil demselben Purpuroxanthin von einer unvollständigen Trennung herrührend, beigemengt war. Wo kommt nun dieses her, wenn es sich nicht im Rohprodukt befand. Die Purpuroxanthincarbonsäure (nach Hrn. Rosenstiehl ε-Purpurin) ist denn doch ein so stabiler Körper, dass sie sich bei der gewöhnlichen Manipulation der Reinigung nicht zersetzt und ist überdies äusserst leicht und vollständig von dem Purpuroxanthin zu brennen. Doch wir wollen auch

mit Hrn. Rosenstiehl den für die Erhöhung des Kohlenstoffs sehr günstigen Fall annehmen (schon deshalb um weiteren Auseinandersetzungen vorzubeugen), dass er nämlich ein Gemenge von Purpuroxanthincarbonsäure und Purpuroxanthin analysirt hat, so gehören doch etwa 40 pCt. des Letzteren, also hier die Verunreinigung bildend, dazu, um den Kohlenstoff um so viel zu heben.

Angesichts dieses müssen wir nochmals das Zugeständniss des Hrn. Rosenstiehl ablehnen, eine Arbeit von ihm erweitert zu haben.

Von der Untersuchung des Pseudopurpurins wollen wir gern abstehen, nachdem von Hrn. Rosenstiehl gezeigt worden ist, wie seine Worte: „Nachdem ich die Beziehungen zwischen den rothen Krappfarbstoffen festgestellt, bin ich dazu gekommen auch die gelben zu studiren", zu verstehen sind. Wir mussten annehmen, dass dem Studium der Beziehungen der rothen Krappfarbstoffe zu einander, ein Studium der einzelnen vorausgegangen und abgeschlossen sei, und hielten die Bemerkung in H. Rosenstiehl's Brief nur für eine beiläufige. Uebrigens sind wir auch jetzt durch die Arbeit der HH. Liebermann und Plath[1]) davon überzeugt, dass das Pseudopurpurin ein Homologes der Purpuroxanthincarbonsäure ist, was zu wissen uns hauptsächlich interessirte.

Das Anthraflavon resp. dessen Spaltungsprodukte sind seit dem Jahre 1874 von Hrn. Rosenstiehl untersucht worden. Unter anderen findet sich eine Notiz darüber auf S. 947, Bd. X dieser Berichte, nach welcher er an die Idendität dieser Produkte mit der Anthra- und Isoanthraflavinsäure glaubt. Auf S. 1033 lesen wir dann in dem Bericht des Hrn. Henninger über eine der Pariser Akademie vorgelegten Arbeit des Hrn. Rosenstiehl: „Das Anthraflavon selbst besteht aus zwei verschiedenen Substanzen, welche nach ihren Eigenschaften identisch mit der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure sind. (Im Urtext.: . . . que le doute sur leur identité n'est pas possible.)[2])

---

[1]) Diese Berichte X, 1618.

[2]) Als charakteristisch müssen wir noch darauf aufmerksam machen, dass Hr. Rosenstiehl neuerdings auch diese mit so voller Ueberzeugung ausgesprochene Behauptung ändert, nachdem unsere vorläufige Notiz über Anthraflavon erschienen war, in welcher wir zeigten, dass keines der Spaltungsprodukte Isoanthraflavinsäure (von Hrn. Rosenstiehl α-Antraflavon genannt) sei. In der heut besprochenen Erwiderung schreibt er nämlich Folgendes: „Ob nun auch das andere Bioxyanthrachinon, das die HH. Schunck u. Römer neben der Anthraflavinsäure entdeckt haben (nämlich die Isoanthraflavinsäure) identisch ist mit dem α-Anthraflavon, kann ich nicht entscheiden.

[3]) Diese Berichte X, 1225.

Die Anthra- und Isoanthraflavinsäure, sowie die derselben entsprechenden Trioxyanthrachinone sind aber von uns früher beschrieben worden. Die Untersuchung des Anthraflavons hatte also für Hrn. Rosenstiehl in dieser Richtung hin ihr Ende erreicht, nachdem er gezeigt zu haben glaubte, dass es aus den beiden eben erwähnten Körpern besteht. Es stand uns also gar nichts mehr im Wege auch unsererseits eine Untersuchung des Anthraflavons anzustellen, oder vielmehr die des Hrn. Rosenstiehl zu wiederholen. Wie schon erwähnt wurden wir zu derselben theils durch das Interesse veranlasst, welches die Bildung der beiden Körper aus Oxybenzoësäure für uns hat, theils aber, wir müssen es gestehen, durch die bald unsicheren, bald sich widersprechenden Angaben, die sich in den Arbeiten des Hrn. Rosenstiehl über diesen Gegenstand finden. Eine Zusammenstellung einiger derselben findet sich in unserer vorläufigen Notiz über Anthraflavon [3]). Die betreffenden Stellen sind den Arbeiten aus den Jahren 1874 u. 1876 entnommen. Hr. Rosenstiehl glaubt, dass wir dadurch eine Verstümmlung seiner Mittheilungen und eine Schmälerung seiner Verdienste versucht haben. Diese ungegründete Anschuldigung scheint uns nicht des Erwiderns werth; wir wollen nur daran erinnern, dass genaue Beobachtungen und deren Resultate ihren Werth behalten, mag man mit ihnen machen was man will, ungenaue dagegen treten nur schärfer hervor, wenn man sie zusammenstellt, d. h. wenn man sie wie hier ihres stylistischen Gewandes beraubt.

Da wir nun bei der Untersuchung des Anthraflavons zu anderen Resultaten kamen wie Hr. Rosenstiehl, da wir an Stelle der Isoanthraflavinsäure (von Hrn. Rosenstiehl α-Anthraflavon genannt) das Metabenzbioxyanthrachinon fanden, einen Körper, fast unmöglich mit der Isoanthraflavinsäure verwechselt zu werden, so war es wohl natürlich, wenn wir dieses Resultat veröffentlichten. Mag doch nun Hr. Rosenstiehl den Versuch nochmals wiederholen, vielleicht gelingt es ihm, zu zeigen, dass sein α-Anthraflavon doch identisch mit der Isoanthraflavinsäure ist. Oder dürfte vielleicht jetzt das Metabenzbioxyanthrachinon durch ihn mit dem α-Anthraflavon identisch erklärt werden?

Die Ausführungen über Anthraxanthinsäure in der eben besprochenen Erwiderung beweisen für uns vorläufig gar Nichts; es handelt sich zunächst um die Identität oder Nichtidentität derselben mit Anthraflavinsäure, und über diese wird erst durch Hrn. von Perger entschieden werden (Privatmittheilung), nachdem eine genaue Untersuchung der bis jetzt nur wenig gekannten Anthraxanthinsäure vorausgegangen ist.

Am Ende der Erwiderung spricht Hr. Rosenstiehl nun noch von einem Eingriff in ein von ihm erschlossenes Gebiet. Versteht

er unter Letzterem nur seine Untersuchung des Anthraflavons, so wird ihm die vorhergehende Besprechung hoffentlich gezeigt haben, dass unsere Wiederholung seiner Versuche nicht nur völlig gerechtfertigt, sondern auch nöthig war um eine seit 1874 schwebende Frage zu entscheiden. Dass Hr. Rosenstiehl auch die Verwandlung der von ihm gar nicht entdeckten Bioxyanthrachinone in Trioxyanthrachinone mittelst Kalilauge in dieses Gebiet einschliesst und für sich beansprucht, wagen wir nicht anzunehmen, trotzdem es aus seinen Worten hervorzugehen scheint.

Manchester, Anfang Februar 1878.

---

104. G. Lunge: Zur Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure.

(Eingegangen am 6. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beinahe gleichzeitig mit einer Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand, welche ich in diesen Berichten X, 1073 und später ausführlicher in Dingler's Journal CCXXV, 182 gemacht habe, erschien ein Aufsatz über die Bestimmung der Salpetersäure von J. M. Eder in der Zeitschr. f. analyt. Chem. XVI, 309. Dieser Autor macht ebenso wie ich auf die auffallenden Widersprüche in der Beurtheilung des Werthes der Reductionsmethode mit Zink und Eisen u. dgl. aufmerksam, und erklärt sich dies so, dass verschiedene Beobachter unter verschiedenen Umständen, denen zu geringe Bedeutung beigelegt wurde, arbeiteten; öfters werden sogar von verschiedenen Beobachtern ganz entgegengesetzte Umstände als entscheidend für die Richtigkeit der Resultate aufgestellt. Eder hat nun eine Anzahl von neuen Bedingungen aufgestellt, welche, wie er sagt, „die früher unzuverlässige Methode zu einer sehr genauen machen.“ Dahin gehört die veränderte Einrichtung des Apparates, eine ganz bestimmte Concentration der Kalilauge, langes Stehenlassen vor dem Erwärmen u. s. f., vor allem aber die Anwendung eines Luftstromes, welcher die Gase durch den Apparat durchsaugt; dieses Durchleiten von Luft sei „von ungeheurer Wichtigkeit für den Erfolg der Analyse.“ Die Reductionsmethode sei daher im Princip ganz richtig; aber bei Ausserachtlassung der nöthigen Vorsichtsmassregeln, die Er bestimmt habe, gebe sie unzulängliche Resultate.

Dieses Letztere stimmt durchaus zu meinen eigenen Behauptungen, und ich muss es auch bestätigen, dass man bei genauer Befolgung von Eder's Vorschriften in der That völlig zufriedenstellende Resultate bekömmt, wie ich bei mehreren mit Hrn. Salathe angestellten Versuchen gefunden habe, wobei wir mit reinem Salpeter arbeiteten. Trotzdem möchte ich mein früheres ungünstiges Urtheil über die

Reductionsmethode mit Zink und Eisen im wesentlichen aufrecht erhalten. Einmal ist es ganz sicher, dass schon bei geringen Abweichungen von den grade passenden Verhältnissen der Concentration und anderen Umständen oft erhebliche Fehler entstehen; wenn man also nicht mit reinem Salpeter, sondern mit complicirten Mischungen arbeitet, so kann man sich keinesweges von vorn herein darauf verlassen, dass solche störende Umstände abwesend sind. Bei Gegenwart von organischen Substanzen ist die Methode von vorn herein nicht brauchbar. Aber wenn man selbst ihre Brauchbarkeit in allen anderen gewöhnlichen Fällen zugeben wollte, so sehe ich doch nicht ein, wie man sie gegenüber der verbesserten Pelouze'schen Methode empfehlen kann. Der Eder'sche Apparat nimmt einen grossen Raum ein, und die Ausführung einer Bestimmung erfordert den besten Theil eines ganzen Arbeitstages, wobei man wegen der steten Gefahr des Uebersteigens seine Aufmerksamkeit kaum einen Augenblick abwenden darf. Das Eisenvitriol-Verfahren dagegen, in der sehr vereinfachten und dabei doch völlig genauen Form, welche ich a. a. O. beschrieben habe, erfordert nur ein kleines Kölbchen mit Kautschukventil und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden Zeit. Freilich muss man, wie ich schon früher bemerkt habe, um in kurzer Zeit eine vollständige Reaction zu erhalten, in der Flüssigkeit mindestens 20 pCt. freier Schwefelsäure haben. Verdünnte Lösungen, welche an freier Säure ärmer sind, müssen eben erst durch längeres Kochen concentrirt werden, ehe sich die Reaction vollenden kann. Die von Eder behauptete schwierige Austreibung des Stickoxydes aus concent irten Lösungen zeigte sich bei dem von mir angewendeten Säureüberschusse niemals, und ebensowenig eine Ausscheidung von wasserfreiem Salze. Die von Ihm erwähnte schwierige Auflösung des Eisens in concentrirter Schwefelsäure kommt deshalb nicht in Frage, weil ich von vorn herein Eisenvitriollösung anwende und diese auf das Chamaeleon stelle. Ebensowenig habe ich bei den vielen von mir angestellten Versuchen eine Quelle von Ungenauigkeit darin gefunden, wenn man sofort nach dem Zusatze des Salpeters mit der Erhitzung beginnt. Ich werfe ein wenig Natriumbicarbonat in den Kolben, verschliesse ihn mit seinem das Ventil tragenden Kautschukpfropf und erhitze sofort. Will man sich damit nicht begnügen, so leite man durch ein zweites Rohr einen Strom von CO_2 in den Kolben ein. Alle Gründe, welche Eder zu Gunsten des Eisenchlorürs gegenüber dem Ferrosulfat anführt, fallen mithin weg, und es bleibt der zu Ungunsten des Eisenchlorürs sprechende, von ihm selbst angeführte „starke Chlorgeruch", welcher beim Titriren der salzsauren Lösung mit Chamaeleon stets auftritt, und welcher wohl nicht so leichthin als „geringer Titrirungsfehler" abzufertigen ist. Ich glaube also vor wie nach zur Salpetersäurebestimmung die Oxydation von Eisenvitriol in der von mir be-

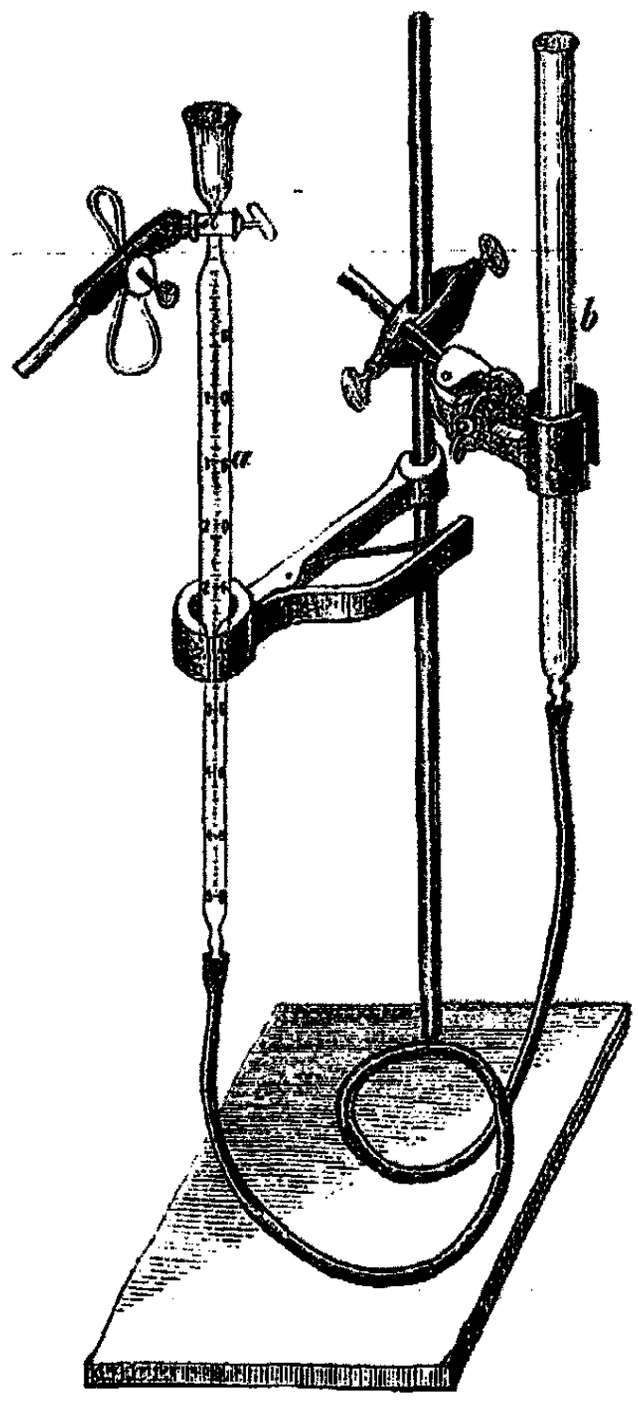
schriebenen (gewiss auch von vielen anderen Chemikern ganz ähnlich ausgeführten) Methode als viel einfacher und kürzer und dabei mindestens ebenso genau als die Reductionsmethode mit Zink und Eisen empfehlen zu können. Ich habe auch a. a. O. gezeigt, wie man sie in Combination mit Chamaeleon zur gleichzeitigen Bestimmung von salpetriger Säure und Salpetersäure benutzen kann.

Alle Oxydationsmethoden, in erster Linie solche, welche auf der Anwendung im Chamaeleon beruhen, leiden nun freilich an dem Uebelstande, dass sie in Gegenwart anderer oxydirbarer Körper ungenaue Resultate geben müssen. Schweflige Säure, arsenige Säure, Eisenoxydulsalze, organische Substanzen u. dgl. werden durch das Chamaeleon ebenso sehr afficirt, wie die salpetrige Säure. In der „Nitrose" oder „Gay-Lussac-Thurmsäure" der Schwefelsäurefabriken, auf welche sich meine früheren Untersuchungen im wesentlichen bezogen, kommen allerdings diese Körper in ungemein geringer Menge vor; selbst die arsenige Säure wird darin grösstentheils in Arsensäure verwandelt sein. Immerhin ist aber die Chamaeleonmethode bei solchen Fabrik-Säuren oder ähnlich verunreinigten Substanzen nicht mehr absolut genau, und es ist sehr wünschenswerth, eine Methode zu besitzen welche von diesem Vorwurfe vollständig frei ist. Eine solche ist nun von John Watts erfunden und durch eine Publikation von Davis in den Chemical News XXXVII, 45 bekannt gemacht worden. Sie beruht darauf, dass die, Säuren des Stickstoffs enthaltende, Schwefelsäure in ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes und in einer Quecksilberwanne stehendes Rohr eingeführt und darin mit dem Quecksilber geschüttelt wird, welches in ganz kurzer Zeit alle Stickstoffsäuren zu Stickoxyd (NO) reducirt; man bringt das Quecksilber innen im Rohre durch Eintauchen desselben in eine Depression der Wanne auf gleiches Niveau mit dem äusseren Spiegel und liest das Volum des Stickoxyds ab, welches man dann auf salpetrige oder Salpetersäure berechnet.

Es nimmt zwar im ersten Augenblicke nicht für die Zuverlässigkeit des neuen Verfahrens ein, dass Davis meint, für „technische Zwecke" sei die erste Ablesung genau genug und nur dann, wenn „äusserste Genauigkeit" verlangt werde, brauche man die Correction für Temperatur und Luftdruck zu machen. Das macht aber in Zürich z. B. meist einen Fehler von über 10 pCt. aus! Auch giebt zwar Davis eine grosse Anzahl von Analysen verschiedener technischer Produkte nach dieser Methode, aber nicht eine einzige Urprüfung derselben mit chemisch reinen Substanzen, noch solche mit absichtlich zugesetzten Verunreinigungen; für die Genauigkeit der Methode spricht also nur seine, nicht durch Belege gestützte, Behauptung. Es schien mir hinreichend interessant und wichtig, die Watt'sche Methode meinerseits einer Urprüfung zu unterziehen, und will ich dabei von vornherein angeben, dass ich allerdings ihre Genauigkeit vollkommen

bestätigt und auch gefunden habe, dass die Gegenwart von arseniger Säure und organischen Substanzen keine Störungen bewirkt.

In der von Davis beschriebenen Form ist freilich die Watt'sche Methode namentlich für technische Laboratorien sehr unbequem durch die Nothwendigkeit einer Quecksilberwanne, welche wenigstens an einer Stelle tief genug sein muss, um das ganze Rohr darin einzu-



senken. Davis hat dafür eine eigene Wanne construirt, welche nur 4½ Kg. Quecksilber fassen soll; das Schütteln darin unter dem Niveau des Quecksilbers dürfte aber nicht ganz leicht sein. Auch muss das Reinigen des Instrumentes nach jedem Versuche eine unangenehme Arbeit sein. Ich habe daher einen Apparat construirt, welcher gar keine Wanne enthält, in welchem nur unbedeutend mehr Quecksilber gebraucht wird, als zur Füllung der Röhre selbst erforderlich ist (etwa

850 Gr.), bei welchem man gar nicht mit dem Quecksilber selbst in Berührung kommt, und welcher eine äusserst leichte Reinigung nach jedem Versuche gestattet. Dieser Apparat, welchen man „Nitrometer" nennen kann, ist in vorstehender Figur abgebildet [1]).

Derselbe sieht der von Bunte modificirten Rault'schen Gasbürette in einigen Stücken ähnlich, hat aber neben ganz anderem Zwecke und verschiedener Benutzungsart auch eine andere Einrichtung. Sein Haupttheil ist ein in $\frac{1}{5}$ Ccm. getheiltes, etwas über 50 Ccm. fassendes Rohr *a*, welches zur Bequemlichkeit des Aufhängens in seinem Stative in seiner unteren Hälfte etwas verengert ist. Unten ist dasselbe spitz ausgezogen; oben endigt es in einen Trichter, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Hahn derselben Art communicirt, wie ihn Winkler für seine Gasbürette (und später Bunte) angewendet hat; sein Schlüssel hat nämlich eine grade Bohrung von oben nach unten, durch welche der Trichter mit dem Messrohre communicirt, und eine andere, gekrümmte Bohrung, durch welche man den Inhalt des Trichters in der Richtung der Axe des Hahnschlüssels seitlich ablaufen lassen kann. An den Hahnschlüssel ist dann noch ein Kautschukrohr mit Schrauben-Quetschhahn und ein kurzes Glasrohr angesetzt. Die Theilung des Messrohrs beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Messrohr *a* sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stative gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr *b* von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Messrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben. Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es nun unten in *a* einfliesst, wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfliessen, stellt *b* tiefer und lässt nun die zu prüfende Säure in den Trichter laufen, wobei man eine feine Pipette anwenden muss; natürlich muss man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, dass das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure danach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne

[1]) Hr. Glasbläser Cramer in Zürich liefert solche Apparate (ohne Stativ) zu 15 frs. das Stück.

Luft mitzureissen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht räthlich, mehr als 8—10 Ccm. Säure in dem Apparate zu haben; viel besser ist es, wenn man weniger, z. B. 4—5 Ccm. im Ganzen anwendet; jedenfalls aber muss ein Ueberschuss von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem Schütteln. Nach 1—2 Minuten langem Schütteln (5 Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es Stunden lang, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich; ohnehin muss man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt nun durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, dass es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 Mm. Säurehöhe je 1 Mm. Quecksilberhöhe; oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Das Volum des Stickoxydes lässt sich leicht bis auf $\frac{1}{20}$ Ccm. ablesen; es wird nach den Bunsen'schen Tabellen auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jeder Ccm. bei 0° und 760 Mm. gemessenen Stickoxyds entspricht 1.343 Mgr. NO, oder 1.701 Mgr. N_2O_3, oder 2.417 Mgr. N_2O_5, oder 4.521 Mgr. NO_3K oder 3.805 Mgr. NO_3Na. Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen erhalten.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn von *a* und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist, in den Trichter. Wenn das Quecksilber ebenfalls in diesen einzutreten anfängt, schliesst man den Hahn, lässt die Säure aus dessen axialer Bohrung nach Oeffnung des Quetschhahnes ab und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet. Vorher schliesst man den Quetschhahn wieder, damit keine neue Säure in das Seitenrohr läuft; übrigens kann man leicht den Hahnschlüssel so drehen, dass der Trichter während des Einfüllens neuer Säure weder mit dem Rohre *a*, noch mit der axialen Ausflussöffnung communicirt.

Folgende Beleganalysen erweisen die Genauigkeit der Bestimmungsmethode.

I. Salpetrige Säure. Chemisch reine Schwefelsäure, mit gewaschener N_2O_3 gesättigt, zeigte nach vielen übereinstimmenden Ver-

suchen mit der hier völlig genauen Chamaeleonmethode (vgl. meine frühere Publication) im Ccm. 0.03654 Gr. N_2O_3. Salpetersäure war darin nicht nachzuweisen. Im Nitrometer wurde erhalten aus 1 Ccm. der Säure bei 18° und 727.3 Mm. (corr.) Druck:

23.7 Ccm. NO, corrig. 21.27 Ccm. = 0.03618 Gr. NO
24.2 - - 21.73 - = 0.03695 -
24.3 - - 21.82 - = 0.03700 -

II. Salpetersäure. 5 Ccm. einer Schwefelsäure, welche auf 100 Ccm. 1 Gr. NO_3K aufgelöst enthielt, also = 0.050 Gr. NO_3K, zeigten bei 18° und 727.3 Mm. Druck:

12.2 Ccm. NO, corrig. 10.95 Ccm. = 0.04952 NO_3K
12.3 - - 11.04 - = 0.04992 -

III. Salpetersäure und salpetrige Säure zugleich. 5 Ccm. der Säure II, 1 Ccm. der Säure I, welche zusammen 21.6 + 11.0 = 32.6 Ccm. NO geben sollten, ergaben bei 17° und 724.9 Mm. Druck 35.60 Ccm. = 31.87 Ccm. corrigirt. Es war hierbei über 10 Ccm. Säure im Apparat, und trotz guten Schüttelns wahrscheinlich die Berührung mit dem Quecksilber nicht energisch genug; daher ein kleiner Verlust.

IV. Beimischung von arseniger Säure. 30 Ccm. der salpetrigen Schwefelsäure I wurden mit 2 Gr. As_2O_3 versetzt, welche sich klar darin auflösten. 1 Ccm. der Lösung ergab bei 16½° und 732.4 Mm. Druck 23.5 Ccm. NO, corrig. 21.35 = 0.03632 NO.

Zur sicheren Controle wurde sofort nachher 1 Ccm. der nicht mit As_2O_3 versetzten Säure I nochmals zersetzt und ergab ebenfalls genau 23.5 Ccm. NO.

Ferner wurde nochmals 1 Ccm. der Säure IV, und zugleich 1 Ccm. einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure angewendet, welche für sich 4.3 Ccm. NO entwickelte, zusammen also 21.35 + 4.3 = 25.65 Ccm. NO entsprachen. Gefunden wurde

28.3 Ccm. NO, corrig. 25.71, statt berechnet 25.65.

V. Beimischung von organischer Substanz. 30 Ccm. der Säure I mit 0.271 Glucose versetzt; 1 Ccm. bei 16° und 730.2 Mm. entwickelte 22.6 Ccm., corrigirt 20.51 Cm. (Mittel der Versuche mit I: 20.6 Ccm.).

Es sind demnach sowohl arsenige Säure als Glucose und wohl auch andere oxydable Körper ohne alle Einwirkung auf die Genauigkeit dieser Methode.

Jedenfalls kann man mithin dieselbe Methode auch zur Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Wässern anwenden; man muss dann eine hinreichende Menge des Wassers bis beinahe zur Trockniss eindampfen, etwas Schwefelsäure zusetzen, um die Carbonate zu zersetzen, die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen austreiben und die Flüssig-

keit, welche nicht über 2—3 Ccm. betragen sollte, in das Rohr *a* einführen; man wäscht dann mit Schwefelsäure nach, der ein wenig Wasser schon vorher zugesetzt worden ist, um erhebliche Erhitzung innerhalb des Apparates zu vermeiden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium.

---

105. M. Ballo: Chemische Untersuchung des Wassers des Donaustromes bei Budapest.

[Vorgelegt in der Sitzung der ung. Akad. d. Wissensch. vom 15. Decbr. 1873.]
(Eingegangen am 6. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit dem Bestande der provisorischen Wasserleitungs-Anlagen der Stadt Budapest (also seit zehn Jahren) bildet die Frage, ob bei der Errichtung des definitiven Werkes die künstliche oder natürliche Filtration des Donauwassers in Verwendung zu kommen habe, den Gegenstand einer lebhaften Discussion. Die Lösung dieser Frage ist aus Mangel an hinlänglichen Daten selbst heute noch nicht erfolgt, doch haben die in dieser Beziehung bis jetzt ausgeführten Untersuchungen die leitenden Kreise zur Erweiterung der provisorischen Anlagen vermocht. Der Brunnen des erweiterten Werkes wird nun parallel mit dem Donaustrome in einer Entfernung von 40—50 Metern vom Ufer und bis ca. 5 Meter unter dem Nullpunkte in einer Länge von 2—300 Metern gelegt. Derselbe liegt in einer Schotterschichte, deren Mächtigkeit zwischen 6—7 Meter, oft darüber variirt und erhält nicht nur von der Donau, sondern auch von der Landseite reichlichen Zufluss. Ein solches Gemisch von Donau- und Grundwasser liefern auch die jetzigen Brunnen, indem ich aber die Veröffentlichung meiner Arbeiten über die Qualität dieses Gemisches, — welche ich seit zwei Jahren systematisch in einmonatlichen Zeiträumen forsetze — einer späteren Mittheilung vorbehalte, theile ich gegenwärtig nur die vor mehreren Jahren zur Kenntniss des Donauwassers ausgeführten Untersuchungen in ganz kurzem Auszuge mit. Dieselben wurden zwar mehr in geologischer Beziehung ausgeführt, die erwähnten späteren resp. gegenwärtigen Arbeiten hingegen tragen einen rein hygienischen Charakter.

Das Donauwasser ist bis zum Jahre 1867 keiner systematischen Untersuchung unterworfen worden. In diesem Jahre (Monat Juli und August) hat mein Vorgänger, Prof. Preyss, 84 Bestimmungen der Donauschlammmenge gemacht, musste jedoch in Folge eines Lungenleidens, dem er auch 8 Jahre später erlag, seiner Stelle und seinen Arbeiten entsagen. Auf seinen Wunsch habe ich diese Arbeit als ein Vermächtniss übernommen und zu Ende geführt, zu welchem Zwecke

weitere 592 Bestimmungen des Schlammes, ferner Analysen desselben und des Wassers gemacht wurden. Der Schlamm musste in an beiden Ufern und in der Mitte des Stromes von der Kettenbrücke entnommenen Wasserproben bestimmt werden, da die Strömung des Wassers, und desshalb auch die Menge des Schlammes an diesen Punkten verschieden ist.

Die monatlichen Durchschnittszahlen, wie sie aus zusammen 676 Bestimmungen erhalten wurden, ergaben als Menge der suspendirten Stoffe an der Oberfläche des Stromes in einem Liter Wasser:

Jahr	Monat	Pester Ufer	Mitte	Ofener Ufer	Anzahl der Bestimmungen	Mittel in 1 Liter	Wasserstand
1867	Juli	0.2558	0.2265	0.2236	55	0.2357	7' 11" 3'''
-	August	0.2982	0.2405	0.2173	29	0.2504	8' 3" 6'''
1871	Mai	0.1070	0.0986	0.0921	81	0.0992	8' 9" 9'''
-	Juni	0.2828	0.2273	0.1980	87	0.2360	9' 2" 2'''
-	Juli	0.2849	0.2578	0.2279	84	0.2569	10' 0" 2'''
-	August	0.1762	0.1522	0.1246	33	0.1511	8' 4" 2'''
-	September	0.0537	0.0470	0.0490	6	0.0499	3' 8" 6'''
-	October	0.0469	0.0357	0.0307	54	0.0378	4' 6" 4'''
-	December	0.0213	—	—	16	0.0213	3' 0" 9'''
1872	Januar	0.0236	—	0.0075	33	0.0155	4' 9" 3'''
-	Februar	0.1105	—	—	28	0.1105	5' 1" 1'''
-	März	0.4370	0.2738	0.1973	83	0.3011	6' 2" 9'''
-	April	0.1403	0.0987	0.0615	87	0.1002	6' 4" 4'''
Summa		2.2384	1.6601	1.4295	676	1.8656	—
13 monatliches Mittel . . .		0.1721	0.1660	0.1299	—	0.1435	6' 8" 7'''

Trotzdem diese Bestimmungen oft lückenhaft bleiben mussten, ist aus den Tabellen dennoch klar ersichtlich, dass die Maxima der Schlammmengen im Allgemeinen auf die Monate März und dann wieder Juni und Juli fallen, also in die Zeit, wo die Schneewässer im Budapest anzukommen pflegen. Ein plötzliches und rapides Steigen dieser Stoffe zeigte sich auch stets zu Zeiten starker Gewitter, was seine Erklärung in der Beschaffenheit der Donauufer findet. Im Allgemeinen ist die Schlammmenge dem Wasserstand direct proportionirt.

Bei dem angeführten mittleren Wasserstande liefert die Donau unter der Kettenbrücke zwischen dem Hauptzollamt (Pester Seite) und dem Raitzenbad (Ofener Seite), nach den Angaben des weil. F. Reitter, kön. Oberingenieur, 63434 Kubikfuss Wasser per Secunde. Da nun durchschnittlich in 1 Liter Wasser 0.1435 Gr. an suspendirten Stoffen enthalten sind, so führt der Donaustrom bei Budapest jährlich rund 316 Millionen Centner solch' feinst vertheilter, aufgeschwemmter Stoffe fort.

An gelösten Substanzen wurde in 1 Liter Donauwasser gefunden:

Am 23. Mai 1871	0.1808 Gr.	bei	8' 1"	Wasserstand
- 18. Juli -	0.1416 -	-	11' 1"	-
- 13. Aug. -	0.1760 -	-	8' 2"	-
- 2. Sept. -	0.1736 -	-	?	-
- 22. Oct. -	0.1641 -	-	3' 9"	-
- 28. Dec. -	0.2616 -	-	4' 8"	-
- 27. Jan. 1872	0.2200 -	-	5' 0"	-
- 13. März -	0.1856 -	-	6' 7"	-
- 25. April -	0.1792 -	-	6' 7"	-

Im Mittel 0.1869 Gr. in einem Liter.

Die Menge der gelösten Bestandtheile steht demnach im umgekehrten Verhältnisse mit dem Wasserstand, welch' allgemeiner Erfahrung nur die Beobachtungen Poggiale's entgegenstehen, welcher im Wasser der Seine im Winter (wo der Wasserstand geringer zu sein pflegt) eine geringere Menge derselben fand, als im Sommer.

Geologisch sehr interessant dürfte die Thatsache sein, dass das Donauwasser bei Budapest concentrirter zu sein scheint, als bei Wien. Es sind bei Wien in dieser Beziehung nur sporadische Bestimmungen gemacht, so fand am 5. August 1852 Bischof 0.1414 Gr. im Liter, ebenso Hauer im Jahre 1861 bei Nussdorf 0.117 Gr. Dass dieses Plus an gelösten Stoffen nicht oder wenigstens nicht allein der Einwirkung der städtischen Auswurfstoffe zuzuschreiben, sondern dass daran in ersterer Linie der kohlensaure Kalk theilnimmt, beweisen die nachfolgenden Analysen.

Die Zusammensetzung des Donauwassers bei Wien war am 5. August 1852 nach Bischof (dessen Lehrb. der phys. und chem. Geologie, Bd. I, p. 271) die folgende

1 Liter Wasser enthielt:

Kohlensaurer Kalk	0.0837
Kohlensaure Magnesia . . .	0.0150
Kieselsäure	0.0049
Eisenoxyd	0.0020
Schwefelsaurer Kalk	0.0029
- Magnesia . .	0.0137
- Kali / - Natron . .	0.0020
Chlornatrium	—
Summa	0.1242
unmittelbar gefunden	0.1414.

Bei Budapest enthielt 1 Liter Donauwasser Mitte November 1872 (Feste Bestandtheile direct zu 0.1792 bestimmt):

doppelt kohlensauren Kalk . . .	0.1277
- - Magnesia . .	0.0633
schwefelsauren Kalk	0.0292
Chlornatrium	0.0035
Eisenoxyd	Spuren
Kieselsäure	0.0018
freie Kohlensäure	0.0163

ausserdem Ammoniaksalze und Nitrate, sowie organische Substanzen.

Es wurde ferner gefunden Calcium:

Am 23. Mai 1871	0.0420,	entsprechend	0.1052	$CaCO_3$
- 18. Juli -	0.0339	-	0.0847	-
- 13. Aug. -	0.0379	-	0.0947	-
- 2. Sept. -	0.0406	-	0.1016	-
- 22. Oct. -	0.0465	-	0.1162	-
- 28. Dec. -	0.0534	-	0.1336	-
- 27. Jan. 1872	0.0473	-	0.1184	-
- 13. März -	0.0331	-	0.0828	-

Das Durchschnittsverhältniss der fixen Bestandtheile zum Calcium resp. dem entsprechenden $CaCO_3$ ist wie 1 : 0.225 resp. 1 : 0.5625.

Nach den obigen Reitter'schen Angaben über den Wasserconsum der Donau bei Budapest ergiebt sich, dass dieser Strom am genannten Orte jährlich rund 413 Millionen Centner an gelösten, und demnach 729 Millionen Centner an gelösten und suspendirten Substanzen vorbeiführt. Von den gelösten Bestandtheilen entfallen circa 11 pCt. auf organische Substanzen und mindestens 0.04 pCt. auf Ammoniak, wie dies meine späteren Arbeiten zeigen.

Die suspendirten Substanzen wurden im März 1872 jeden Tag nach der Wägung bei Seite gestellt, dann zusammen gethan und möglichst vollständig zusammengemischt. Dieses Gemisch besass die nachfolgende Zusammenstellung:

	In Salzsäure		im Ganzen
	löslicher Theil	unlöslicher Theil	
Kieselsäure . . .	—	45.95	45.95
Al_2O_3	8.62	9.28	17.58
FeO	2.59	—	2.59
Fe_2O_3	1.38	—	1.38
CaO	5.53	0.46	5.88
MgO	0.30	2.44*	2.74
K_2O	0.52	1.90*	2.42
Na_2O	0.26	5.22*	5.48
CO_2	5.35	—	5.35
H_2O	3.86	—	3.86
organ. Subst. . .	—	6.65*	6.65
	28.60	71.40	100.00.

Die besternten Zahlen wurden durch Rechnung, die übrigen auf dem Wege des Experimentes bestimmt. Zur Erlangung der in der dritten Columne enthaltenen Zahlen wurde die Substanz mit Flussäure aufgeschlossen.

Eine zweite, leider unvollendet gebliebene Analyse wurde mit dem Märzschlamme des nächstfolgenden Jahres (1873) ausgeführt. Dieser Schlamm enthielt:

41.17 pCt. in Salzsäure lösliche Bestandtheile, und
58.83 - - - unlösliche -

Der lösliche Theil bestand aus:

Al_2O_3	12.23
Fe_2O_3	6.63
CaO	4.45
MgO	2.15
K_2O	0.82
Na_2O	0.93
CO_2 und Glühverlust	12.92

Im unlöslichen Theil wurden 51.09 pCt. Kieselsäure gefunden.

Im Julischlamme 1871 fand ich 12.89 pCt. Kohlensäure und 2.14 pCt. Wasser. Endlich fand Hr. Detsinyi im Junischlamme 1872 2.41 pCt. Wasser, 8,93 pCt. Kohlensäure und 2.32 pCt. organische Substanz. 40.02 pCt. dieses Schlammes waren in Salzsäure löslich und 59.98 pCt. unlöslich.

Aus all' diesen Daten folgt, dass die Zusammensetzung des Budapester Donauschlammes, wie dies nicht anders zu erwarten war, sehr variabel und sehr verschieden von jener des Wiener Schlammes ist.

---

106. J. Busch: Ueber das Verhalten von Tetrachloräther und Acetyl-Chloralalkoholat gegen Cyankalium und alkoholisches Kali.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem wurde schon gelegentlich einer Mittheilung Hrn. Prof. Wallachs: „Weitere Beiträge zur Kenntniss des Chlorals" betreffend[1]), einiger Versuche Erwähnung gethan, welche die Reactionen von Cyankalium resp. alkoholischem Kali auf den von Henry dargestellten Tetrachloräther $CCl_3 \cdots CH:Cl.O.C_2H_5$ und auf den von V. Meyer durch Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat erhaltenen Aether

$$CCl_3 \cdots CH\begin{cases} O(CH_3 \cdots CO) \\ O.C_2H_5 \end{cases}$$

ermitteln sollten.

[1]) Diese Berichte X, 1529.

Die Resultate dieser jetzt zu einem gewissen Abschluss gekommenen Untersuchung möchte ich mir erlauben, hier kurz mitzutheilen.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Tetrachloräther ist äusserst schwach. Gleiche moleculare Mengen der Substanzen wurden in alkoholischer Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und dann der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen. Man erhielt fast die angewandte Menge des Aethers unverändert siedend wieder, während die rückständige Flüssigkeit einen starken Geruch nach Isonitril wahrnehmen liess. —

Weit günstiger gestaltete sich der Versuch mit alkoholischem Kali. Bringt man dieses zu einer alkoholischen Lösung des Aethers, so findet schon in der Kälte eine äusserst stürmische Einwirkung statt, unter starker Erwärmung und Chlorkalium Abscheidung. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemenge einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und dann durch Fällen mit Wasser oder besser durch Destillation im Dampfstrome ein schweres, farbloses Oel von angenehmen Geruche gewonnen, welches analysirt sich als ein ungesättigter Aether von der Form $CCl_2 = CCl . O . C_2H_5$ erwies. Derselbe ist sehr beständig; unter Wasser und in geschlossenen Gefässen bleibt er unverändert, an der Luft nimmt er leicht einen stechenden Geruch an, ohne indessen seinen Siedepunkt, der bei möglichst gereinigter Substanz zwischen 154—156° liegt, zu ändern.

Durch Einleiten von Salzsäuregas konnte er nicht in Tetrachloräther zurückverwandelt werden.

Für den ungesättigten Charakter des Aethers spricht vor allem seine Eigenschaft Brom und auch Chlor mit Begierde zu absorbiren. Bringt man zu dem unter Wasser befindlichen Aether tropfenweise Brom bis die Farbe nicht mehr verschwindet, und wäscht dann mit verdünntem Alkali, so stellt das Additions-Produkt ein farbloses, schweres Oel von angenehmen Geruche dar. In der Kälte erstarrt dasselbe leicht zu grossen, wasserhellen Krystallen, die bei + 17° schmelzen und auf Grund mehrerer Analysen nach der Formel

$$CCl_2Br — CClBr . O . C_2H_5$$

zusammengesetzt sind

Auch das Chloradditionsprodukt konnte leicht erhalten werden, indem man in den Aether $CCl_2 = CCl . O . C_2H_5$ so lange Chlor einleitete, bis die Gewichtszunahme dem Gewichte von zwei Atomen Chlor entsprach. Der so entstandene farblose Aether bildet an feuchter Luft Nebel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 190—210° und besitzt nach den Resultaten einiger Clorbestimmungen die Zusammensetzung $C_4OH_5Cl_5$, er ist also als Pentachloräther

$$C_2Cl_5 . O . C_2H_5$$

zu betrachten. In den festen Zustand konnte er nicht übergeführt werden.

Aus der oben erwähnten Bildungsweise des Bromadditionsproduktes $CCl_2Br \cdots CClBr.O.C_2H_5$ liess sich wohl folgern, dass es möglich sei, einzelne Halogenatome desselben durch Säurereste zu ersetzen.

Es wurden deshalb zwei Molecüle essigsaures Silbers in alkoholischer Lösung mit dem Bromprodukte am Rückflusskühler erwärmt, wobei sofort eine starke Ausscheidung von Halogensilber sich zeigte. Durch Destillation im Dampfstrome wurde ein zwischen 180—190° siedender Aether von charakterischem Geruche gewonnen.

Nach bisherigen Resultaten einiger Analysen sind in diesem Aether nicht, wie man erwarten sollte, die beiden Bromatome durch den Säurerest ersetzt, sondern ein Atom Brom und ein Atom Chlor, so dass demselben wahrscheinlich die Form $CCl_2Br(C_2H_3O_2)_2.O.C_2H_5$ zukommt. Mit Sicherheit konnte nachgewiesen werden, dass in dem Aether auf zwei Atome Chlor ein Atom Brom vorhanden ist.

Der zweite zur Untersuchung gewählte Aether, von der Form

$$CCl_3 \cdots CH\begin{cases} O.(CH_3CO) \\ O.C_2H_5 \end{cases}$$

zeigte, wie schon aus seiner Struktur zu muthmaassen war, ganz andere Reactionen als der eben besprochene Tetrachloräther, er verhielt sich vollkommen analog dem Chloralalkoholat.

Alkoholisches Kali spaltet mit Leichtigkeit aus ihm Chloroform ab, während Cyankalium in der Weise auf ihn einwirkt, dass sich unter Blausäureentwicklung Chlorkalium und dichloressigsaures Kalium bildet, welch' letzteres durch seine Krystallform und Analyse mit Gewissheit als solches erkannt wurde.

---

107. G. Bruylants: Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Calciumpimarats.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung des Hrn. G. Ciamician[1]) „Ueber das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub" finde ich folgenden Satz: „Bemerkenswerth ist, dass Hr. Bruylants bei der trockenen Destillation des Colophoniums mit Kalk nur Substanzen erhielt, die der Fettreihe angehören, während ich nur Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe erhalten konnte."

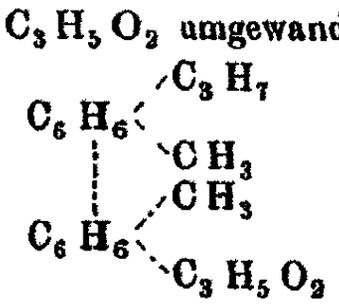
Es ist wahr, dass ich in meiner ersten Notiz über die Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums, die unvollständig und als vorläufige angegeben war, nur Propion, Aethylen, Propylen und Amylen erwähnt habe. Später habe ich in den „Bulletins de l'Aca-

[1]) Diese Berichte XI, 269.

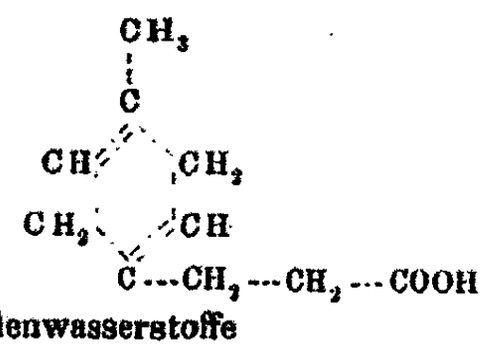
démie Royale des Sciences de Belgique"[1]) eine vollständige Abhandlung über die Einwirkung der Hitze auf Calciumpimarat[2]) veröffentlichen lassen.

Ich behaupte ausdrücklich, dass, wenn man dieses Salz der trokkenen Destillation unterwirft, nicht nur folgende Verbindungen aus der Fettreihe, wie Aethylen, Propylen, Amylen, gewöhnliches Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, sondern auch Kohlenwasserstoffe aus der aromatischen Reihe, wie z. B. Toluol, Dimethylbenzol, Methyläthylbenzol, und Kohlenwasserstoffe aus der Camphergruppe, wie Tereben und Ditereben, erhält. Ich bestätigte damals auch, dass bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Colophonium und gelöschten Kalk dieselben Produkte entstehen.

Die Erzeugung dieser verschiedenen Verbindungen sowohl als auch die Einwirkung der Hitze auf Natriumpimarat und die des Jods auf Pimarsäure berechtigen mich zu der Annahme, dass diese Säure durch Verbindung zweier Moleküle Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ entstanden ist. In einem von diesen beiden muss die Propylgruppe C_3H_7 durch Oxydation in Propionyl $C_3H_5O_2$ umgewandelt sein.



Auch kann man a priori aus dieser Constitutionsformel folgern, dass unter Einwirkung der Wärme das Molekül sich zersetzt und freies, nicht oxydirtes Tereben liefern wird, während der oxydirte Theil $C_{10}H_{14}O_2$



die aromatischen Kohlenwasserstoffe

$C_6H_5 \cdots CH_3$, $CH_3 \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$, $CH_3 \cdots C_6H_4 \cdots C_2H_5$

sowie die Propion-, Essig- und Ameisensäure oder ihre entsprechenden Acetone geben wird.

Loewen, den 3. März 1878.

---

[1]) 2 Série, T. LXI, No. 3 (März 1876), T. LXII, N. 8 (August 1876).

[2]) Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ wird, wie bekannt, aus dem Harz Gallipot, von Pinus Maritima, ausgezogen.

108. G. Bruylants: Ueber den Zusammenhang der chemischen Verbindungen in den flüchtigen Oelen.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die flüchtigen Oele bestehen gewöhnlich aus einem Gemisch von verschiedenen Körpern; in gewissen Fällen sind diese mehrere Kohlenwasserstoffe, in andern findet man Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Substanzen vor. Ich will versuchen zu beweisen, dass eine Verwandtschaft zwischen den Theilen ein und derselben Oele vorhanden ist.

Man kann im Allgemeinen annehmen, dass der Kohlenwasserstoff das ursprüngliche chemische Individuum ist; man weiss eben von diesem zu dem Alkohole, Aldehyde, der Säure u. s. w. überzugehen. Diese Hydratations-Oxydations-Reductionsprocesse erleidet der Kohlenwasserstoff vielleicht in der Pflanze während des Lebens. Eine solche Verwandtschaft bemerkt man in den meisten bis jetzt chemisch gut bekannten Oelen, z. B.

Dryobalanops-Campher-Oel	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}O$
Kümmel-Oel	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{12}O$
Thymian-Oel	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{14}O$
Dill-Oel	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{14}O$
Carvi-Oel	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{14}O$
Eucalyptus-Oel	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{14}O$
Sassafras-Oel	$C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{10}O_2$.

Ich halte es für überflüssig noch mehr Beispiele anzugeben.

Diese Art Derivationsgesetz ist aber bei einzelnen nicht vorhanden; z. B. beim Baldrian-Oel, in welchem man folgende Substanzen vorgefunden hat: ein Terpen $C_{10}H_{16}$, einen campherartigen Körper $C_{12}H_{24}O$ oder $C_{10}H_{18}O$, das Valerol $C_6H_{10}O$ und Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$.

Ich will hier die Resultate meiner Untersuchungen über das Baldrian-Oel und über das bis jetzt chemisch unbekannte, in der Natur sehr verbreitete Rainfarn-Oel mittheilen.

I. Rainfarn-Oel [1]).

Das Rainfarn-Oel ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, welche leicht unter vereinigter Wirkung der Luft und des Lichtes braun wird; sein Geruch ist stark und erinnert an den vom Campher.

---

[1]) Das Rainfarn-Oel ist schon der Gegenstand der Forschungen von Liebig, Zeller, Persoz und Vohl gewesen. Die beiden ersten studirten seine physikalischen Eigenschaften. Persoz hat festgestellt, dass es unter Einwirkung eines oxydirenden Gemisches von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure Kampfer liefert. Vohl hat diese Thatsache bestätigt. (Journal für prakt. Chemie XXV, 60; Archiv für Pharmacie LXXIV, 16.)

Die Dichtigkeit in flüssigem Zustande und bei 15° ist 0.923; wenn man die Flüssigkeit erhitzt, so fängt sie gegen 192° an zu kochen und destillirt zum grössten Theile zwischen 194° und 207°. Nachher steigt das Thermometer schrittweise bis zu 270° — 280° In der Retorte bleibt eine harzähnliche Masse zurück, welche ungefähr den zehnten Theil des Oeles ausmacht. Trotz einer grossen Anzahl von fractionirten Destillationen bin ich nicht dazu gekommen, einen Körper zu isoliren, der einen bestimmten Kochpunkt hat.

Wenn man Rainfarn-Oel mit seinem Volumen concentrirter Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron mischt und hierzu zwei Volumen Alkohol hinzufügt, so löst sich ein Theil der Flüssigkeit auf, ein anderer dagegen schwimmt in Form von ölartigen Tröpfchen auf derselben, vorausgesetzt, dass man vorher die Flüssigkeit geschüttelt habe. Bald bemerkt man die Bildung von Krystallen in der Flüssigkeit, die Tröpfchen scheinen zu gerinnen und fallen in Form von Krystallschüppchen auf den Boden des Gefässes. Wenn die letzten Oeltröpfchen verschwunden sind, sammelt man die Krystalle und fügt zu der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit zwei Volume Aether hinzu.

An der Berührungslinie der beiden Flüssigkeiten setzen sich die Krystalle dieser Verbindung an, welche der hinzugefügte Aether aus dem Alkohol scheidet. Man wäscht die krystallinische Masse mit alkoholischem Aether, dann mit wasser- und alkoholfreiem Aether, um das nicht verbundene Oel zu entfernen, und dann lässt man sie bei 25° — 30° trocknen. Wenn man eine frisch bereitete Lösung von $NaHSO_3$ angewendet und die Verbindung mit dem Oele in geschlossenem Gefässe ausgeführt hat, so sind die Krystalle beinahe ganz rein. Eine quantitative Bestimmung des Natrons hat gezeigt, dass sie 9.20 pCt. Natrium enthalten; die Formel $C_{10}H_{15}NaSO_3$ verlangt 8.94.

Diese Verbindung, welche wir schwefligsaures Tanacetyl-Natrium nennen, besteht aus perlmutterähnlichen, in Aether und Benzol unlöslichen Schüppchen. Sie lösen sich in verdünntem Alkohol auf, aber nach einiger Zeit wird die Lösung trübe; schwefligsaures Natron wird gebildet und das organische Produkt wird frei.

Wenn man die Krystalle auf Platinblech erhitzt, so brennen sie mit Flamme und lassen ein Gemisch von schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron zurück. Wenn man sie in Wasser suspendirt schweben lässt und mit Säure oder verdünntem Alkali behandelt, so schwimmt das organische Produkt auf demselben. Diese Reaction hat man angewendet, um das verbundene Oel zu isoliren. Die Krystalle wurden mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron erhitzt; die organische Verbindung ist mit den Wasserdämpfen destillirbar. Das ölige Produkt, welches auf dem Wasser schwimmt, wird abgegossen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der erhaltene Körper ist flüssig, hell

und in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich; der Geruch erinnert nur schwach an den der Pflanze. Er bleibt flüssig bis — 15°, seine Dichtigkeit bei 4° ist gleich 0.918. Er siedet bei 195°—196°. Eine Verbrennung gab der Formel $C_{10}H_{16}O$. entsprechende Zahlen Die Dampfdichte wurde 5.07 gefunden und 5.25 berechnet.

Folglich kommt diesem Körper die Formel $C_{10}H_{16}O$ zu und er ist mit dem Campher der Lorbeerpflanze isomer.

Unter Einwirkung von Wasserstoff giebt das Tanacetyl-Hydrür einen Alkohol, dessen Formel $C_{10}H_{18}O$ ist.

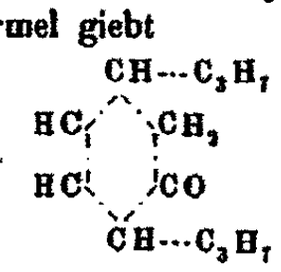
Erhitzt man es mit Phosphorpentasulfid, Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorür oder Jod, so erhält man das Cymol $C_{10}H_{14}$.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorür bildet sich Tanacetenbichlorür $C_{10}H_{16}Cl_2$, Monochlortanaceten $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol $C_{10}H_{14}$.

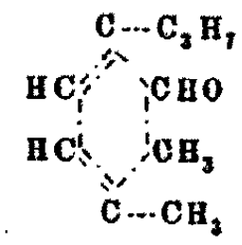
Erhitzt man eine Zeit lang eine ammoniakalische Lösung von $AgNO_3$ mit Tanacetylhydrür, so bildet sich der für die Aldehyde charakterische Silberspiegel. Durch Chromsäure oxydirt, liefert es ein Gemisch von Essig- und Propionsäure, Salpetersäure aber verwandelt es in Camphersäure.

Die meisten dieser chemischen Eigenschaften sind die des Kampfers der Lobeerpflanze. Tanacetylhydrür unterscheidet sich jedoch von ihm durch seine directe Verbindung mit Wasserstoff und mit saurem schwefligsaurem Natron und auch durch die Bildung des Aldehydspiegels bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber.

Wenn man den gewöhnlichen Campher als Keton bezeichnet und ihm die folgende Formel giebt



so muss man das Tanacetyl-Hydrür in die Reihe der Aldehyde stellen; seine Constitutions-Formel ist wahrscheinlich folgende:



Bestandtheil des Rainfarn-Oels welcher sich mit $NaHSO_3$ nicht verbindet.

Nach der Filtrirung, durch die man die Krystalle von $C_{10}H_{15}NaSO_3$ getrennt hat, wird zu der flüssigen Masse noch Aether hinzugefügt, dann wird die ätherische Flüssigkeit abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Das von dem Gemisch von Aether und

Alkohol freigewordene Oel fängt bei 170° an zu sieden. Dann steigt das Thermometer rasch bis gegen 200°—205° und dann bis 230°. Nachdem ich verschiedene Male die fractionirte Destillation des Körpers, der vor 180° destillirte, wiederholt habe, habe ich ein Produkt isolirt, welches über Natrium rectificirt, zwischen 155°—160° destillirt. Das Betreffende verbindet sich heftig mit Jod und reagirt energisch auf ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Seine Dampfdichte wurde 5.00 gefunden und 4.79 berechnet. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigen, dass wir es mit einem Terpen $C_{10}H_{16}$ zu thun haben. Die Flüssigkeit, welche zwischen 200°—210° aufgenommen wurde, destillirte nach mehrmaliger fractionirter Destillation bei 203°—205°. Erhitzt man den Körper mit HCl, so giebt er ein Produkt, dessen Chlorbestimmung genügend mit der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ stimmende Resultate gegeben hat. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, giebt er einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der bei 160—165° siedet.

Einige Gramme davon wurden im Wasserbade mit einem Gemisch von $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erwärmt bis die Flüssigkeit grün war; dann wurde die Masse der Destillation unterworfen und dabei ein wenig gewöhnlicher Campher[1]) erhalten.

Dem Produkt, welches bei 203°—205° kocht, kommt also die Formel $C_{10}H_{18}O$ zu und muss es als ein Alkohol betrachtet werden.

Die Zusammensetzung des Rainfarn-Oels ist also folgende:

ein Terpen . .	$C_{10}H_{16}$	ungefähr	1 pCt.
ein Aldehyd . .	$C_{10}H_{16}O$	-	70 -
ein Alkohol . .	$C_{10}H_{18}O$	-	26 -

II. Baldrian.

Das Baldrian-Oel ist zu wiederholten Malen der Gegenstand der Forschungen zahlreicher Chemiker gewesen. Ettling und Kraus legen ihm die Zusammensetzung des Terpentin-Oels bei. Gerhardt und Cahours[2]) erkannten das Vorhandensein von zwei verschiedenen Produkten, einem Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Körper. Rochleder[3]) bemerkte, dass unter Einwirkung eines oxydirenden Gemisches von $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ das Oel den gewöhnlichen Campher liefert. Er glaubte mit Unrecht, wie wir es später sehen werden, dass diese Erscheinung von der directen Oxydation des Terpens $C_{10}H_{10}$ herrühre. Später veröffentlichte Gerhardt über diesen Körper eine zweite Abhandlung, deren Schlussfolgerungen klassisch geworden sind. Wir geben hier kurz den Inhalt derselben an.

---

[1]) Ohne Zweifel ist der Campher, der durch HH. Persoz und Vohl in dem Oxydationsprodukte des Rainfarn-Oels vorgefunden wurde, der directen Oxydation des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ zuzuschreiben.

[2]) Gerhardt et Cahours. Ann. de chim. et de phys. (3) T. I, p. 60.

[3]) Rochleder. Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 1.

Das Baldrian-Oel enthält: 1) $C_{10}H_{16}$; 2) Borneol $C_{10}H_{18}O$[1]); 3) Valerol $C_6H_{12}O$; 4) Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$.

Pierlot[2]) giebt dem Oele folgende Zusammensetzung:

1) Valeren $C_{10}H_{10}$; 2) Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$; 3) Valerol. Das letzte Produkt soll nach dem Autor ein Gemisch von Stearopten $C_{12}H_{20}O$, von Harz und von Wasser sein.

Das frisch bereitete Baldrian-Oel ist etwas säuerlich und hat eine Farbe, welche mit der Baldrianart, die zu seiner Darstellung angewendet worden ist, wechselt. Es ist grün, wenn es von dem Waldbaldrian herrührt, und gelb wenn die Wurzeln auf feuchtem Boden gesammelt worden sind. Es ist geruchlos wenn es frisch und rectificirt ist; in der Berührung mit der Luft wird es harzig und nimmt einen sehr unangenehmen Geruch an. Wenn man Baldrian-Oel erhitzt, so fängt es bei 120° zu sieden an. Dann steigt das Thermometer schnell bis zu 160°. Die Destillation geht alsdann regelmässig vor sich bis 350—400°. Bei der Destillation findet man keinen Körper, der einen bestimmten Siedepunkt besitzt. Erst nach mehrmaliger, fractionirter Destillation ist es mir gelungen das rohe Oel in verschiedene Theile zu trennen, auf die wir näher eingehen wollen.

Der erste Theil siedet bei 155°—160°, der zweite bei 200°—205°, der dritte bei 225°—230°, der vierte bei 235°—240°, der fünfte bei 255°—260°, der sechte bei 300°.

1) Der Theil welcher bei 155°—160° siedet. Diese Flüssigkeit enthält immer ein wenig von einem sauren Körper, welcher unlöslich ist und nach einiger Zeit sich niederschlägt. Ich habe denselben gesammelt und mit $BaCO_3$ neutralisirt. Das Bariumsalz hat mit einer Lösung von $AgNO_3$ nach kurzem Sieden einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber gegeben. Mit Bleiacetat giebt es einen krystallinischen Niederschlag von ameisensaurem Blei. Nach dem Kochen des Gemisches von Barytsalz und $AgNO_3$ gab die filtrirte Lösung beim Erkalten Krystalle von einem Silbersalz, welches nach der Analyse folgende Zahlen gegeben hat:

Silbersalz 0.3261 Gr., Silber 0.1902 = 58.02 pCt. Diese Zahl nähert sich der der Silbermenge, welche im propionsauren Salz enthalten ist; aber sie entspricht auch einem Gemische von Essig und Baldriansäure. Ich hatte zu wenig von diesem Produkte um eine Trennung vornehmen zu können; wir werden aber später sehen, dass man diese letzte Behauptung vorziehen muss. Die Flüssigkeit, welche bei 155° bis 160° siedet, wurde wiederholt über Natrium destillirt. Darauf

[1]) Nach Gerhardt findet man dieses nur im alten Oele vor, welches mit der Luft in Berührung war oder mit Aetzkali behandelt worden ist.

[2]) Pierlot. Ann. de chim. et de phys. (3) T. XIV, p. 295.

habe ich die Dampfdichte bestimmt und sie = 4.90 gefunden; die berechnete Dampfdichte für die Formel $C_{10}H_{16}$ ist = 4.70. Wenn man diesen Körper mit Jod behandelt, so reagirt er heftig und giebt nach einige Stunden langem Kochen grosse Mengen HJO und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der bei der Oxydation Toluyl- und Terephtalsäure giebt.

Er nimmt reichlich Salzsäure auf und verbindet sich zu einer Krystallmasse $C_{10}H_{16}HCl$. Diese Eigenschaften zeigen, dass wir es mit einem Terpen $C_{10}H_{16}$ zu thun haben.

2) Der Theil welcher bei 205°—215° siedet. Wenn man diese Flüssigkeit erhitzt und dann ein Stück Natrium hinein wirft, so tritt eine heftige Reaction ein. Es entwickelt sich Wasserstoff, und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten. Die Verbrennung hat für die Formel $C_{10}H_{18}O$ entscheidende Zahlen gegeben. Die Dampfdichte wurde = 5.00 gefunden, die berechnete Dampfdichte ist = 5.30.

Wir können diesem Körper also die Formel $C_{10}H_{18}O$ geben; er ist isomer mit dem Borneol und kann wie dieses in die Reihe der Alkohole gestellt werden. Mit Salzsäure giebt er ebenfalls eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{17}Cl$. Mit Phosphorsäureanhydrid giebt er ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches durch die Dampfdichte und seine Wirkung auf Jod identificirt wurde. Ich habe diese Art Borneol durch ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oxydirt und dabei erhalten

1) Campher $C_{10}H_{16}O$

2) ein Gemisch von Ameisen-, Essig- und Baldriansäure.

Also muss man annehmen, dass das Borneol den Kampher liefert, welchen Rochleder als ein Oxydations-Produkt des Terpens $C_{10}H_{16}$ betrachtete. Wenn man denselben dem nämlichen Oxydationsmittel unterwirft, so liefert er keinen Campher.

Die Ameisen-, Essig- und Baldriansäure, die ich als directe Oxydationsprodukte des Borneols erhielt, wurden durch Aschoff in dem Destillationsprodukt der Baldrianwurzel mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhalten und durch Erlenmeyer in der Säure, welche dieser Chemiker aus denselben Wurzeln darstellte. Man kann annehmen, dass die Säuren in den Pflanzen durch directe Oxydation des sich dort befindenden Borneols gebildet werden.

$$C_{10}H_{18}O + 10O = CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + C_5H_{10}O_2 + H_2O + 2CO_2.$$

Die Oxydation geht in den lebenden und in den schon gesammelten Wurzeln vor sich. Man kann in der That die Pflanze als ein Bündel Haarröhrchen betrachten. Die Flüssigkeiten befinden sich dort in sehr vertheiltem Zustande und die Luft ist mit ihnen in sehr innniger Berührung. Uebrigens muss man auch bemerken, dass das Baldrian-Oel eine sehr beträchtliche Menge Terpen enthält, welche

wie gewöhnliches Terpentinöl an der Luft sehr energische Oxydations-Eigenschaften erlangt [1]).

Wenn man frische Baldrian-Wurzeln mit trockenem Schwefelkohlenstoff behandelt, so erhält man ein neutrales, etwas säuerliches Oel, aber wenn man in demselben Lösungsmittel alte Wurzeln auszieht, so erhält man eine sehr saure Lösung. Dieser Unterschied kommt daher, dass die Säure, welche sich während des Lebens der Pflanze bildet, durch Basen neutralisirt wird, welche aus dem Boden gezogen sind, und auch durch das Borneol, das bei der Hydratation des Terpens entsteht [2]). In den gesammelten Wurzeln wird die Oxydation des Borneols fortgesetzt.

Bestandtheil, welcher bei 225°—230° siedet. Die quantitative Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes dieser Flüssigkeit, sowie ihre Dampfdichtebestimmung hat Resultate gegeben, welche für die Formel $C_{11}H_{18}O_2$ passen.

Wenn man diese Körper im geschlossenen Gefäss zwei Stunden lang in siedendem Wasser erwärmt und dann das Reactions-Produkt destillirt, so erhält man einen bei 205° —210° siedenden Körper, welcher im Kühlapparat gerinnt. In der Retorte bleibt eine harzige Masse mit einem Kalisalze und überschüssigem Aetzkali zurück. Dieser Rückstand wurde später mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; die erhaltene Flüssigkeit gab beim Behandeln mit kohlensaurem Baryt ein Gemisch, welches grösstentheils aus ameisensaurem Baryt und einer geringen Masse von essigsaurem Baryt bestand. Was die in dem Kühlapparate geronnene Camphermasse angeht, so ist diese einfach Borneol $C_{10}H_{18}O$. Er wurde durch seine Schmelz- und Siedepunkte und durch seine Umwandlung mit Phosphorsäureanhydrid mit Terpen $C_{10}H_{16}$ identificirt.

Die nämliche Zersetzung findet auch statt, wenn man das Produkt, welches bei 230° siedet mit Wasser und Säure behandelt. Die Verseifung ist bei der Behandlung mit Wasser unvollständig; dagegen ist sie vollkommen, wenn Salzsäure angewendet wird, wobei im ersten Fall freie Säure und Borneol, und im zweiten Fall freie Säure und Borneol, Salzsäure und Aether gebildet wird.

---

[1]) Wenn man in ein Gemisch von Terpen und Borneol des Baldrian-Oels, welche vorher von den Säuren befreit worden sind, einen Streifen Lakmus-Papier hält, und hierdurch einen Strom von kohlensäurefreier Luft leitet, so bemerkt man nach einigen Tagen, dass das blaue Papier roth geworden ist.

[2]) Diese Reaction giebt die drei Körper $C_{10}H_{17}CHO_2$, $C_{10}H_{17}C_2H_3O_2$, $C_{10}H_{17}C_5H_9O_2$, welche wir in den andern Theilen des Oeles vorfinden werden. Bei der Einwirkung von Wasserdämpfen zersetzen sich diese Aether, und aus dem Grunde geben die frischen Wurzeln, welche beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff eine fast neutrale Flüssigkeit liefern, bei der Destillation ein Oel, welches eine bestimmte Quantität Säure enthält; so erklärte sich auch, warum die Ausbeute an Säure grösser wird, wenn man Baldrianwurzeln, welche vorher der Luft ausgesetzt oder mit KHO behandelt wurden, mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser destillirt.

Theile, welche bei 235°—240°, 255°—260° sieden. Diese beiden Produkte sind auf gleiche Weise behandelt worden, und man hat die nämlichen Resultate erhalten, mit dem Unterschied, dass der Theil, welcher bei 235° siedet, essigsaures Kali mit Spuren von Ameisensäure und baldriansaurem Kali liefert, wogegen der Theil, welcher bei 255° siedet, baldriansauren und Spuren von essigsaurem Kali liefert.

Uebrigens gaben die Verbrennungen und Dampfdichtebestimmungen passende Zahlen für folgende Formeln:

$$C_{10}H_{17}C_2H_3O_2 \text{ und } C_{10}H_{17}C_5H_9O_2.$$

Die Flüssigkeit, welche bei 285°—290° siedet, ist eine syrupähnliche, grünliche, schwach ätherisch riechende Masse; mit Wasserdämpfen destillirt ist sie farblos; sie wird selbst nicht von geschmolzenem Aetzkali angegriffen; bei dieser Behandlung nimmt sie eine indigoblaue Farbe an.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure behandelt, liefert sie eine gelbe, harzartige Masse nebst etwas Essig- und Ameisensäure. Die Elementar-Analyse hat Resultate gegeben, welche mit dem Borneoloxyd

$$C_{10}H_{17}.O.C_{10}H_{17}$$

übereinstimmen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor,

1) dass das Baldrian-Oel ein Gemisch ist von:

α. Terpen $C_{10}H_{16}$,

β. Alkohol $C_{10}H_{18}O$,

γ. Ameisen-, Essig-, Baldrian-Oel, Borneol und Aether $C_{10}H_{17}CHO_2$, $C_{10}H_{17}C_2H_3O_2$, $C_{10}H_{17}C_5H_9O_2$,

δ. Einfaches Aether-Borneoloxyd

$$C_{10}H_{17}.O.C_{10}H_{17}.$$

2) Baldrian-Oel unterwirft sich dem Derivations-Gesetz.

Loewen, 9. März 1878.

---

109. H. B. Hill: Ueber das Pyroxanthin.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe schon früher eine orangegelbe, schön krystallinische Substanz beschrieben[1]), die sich durch die Einwirkung von Kalilauge auf einen das Furfurol im Nachlaufe eines besonderen Holzgeistes begleitenden Körper bildete, deren Eigenschaften genau mit denen des von Scanlan[2]) entdeckten, von Apjohn und Gregory[3]) näher untersuchten Pyroxanthins übereinstimmten. Seitdem habe ich diesen Körper in etwas grösserer Menge unter die Hände bekommen und

[1]) Diese Berichte X, 937.
[2]) Gmelin's Handbuch VII, 156.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 21, 143.

einige Verbindungen desselben näher studiren können, die wenigstens genügend sind, um seine Formel festzustellen.

Das Pyroxanthin, aus Alkohol umkrystallisirt, zuletzt unter Zusatz von Thierkohle, bildet feine, glänzende, orangegelbe Nadeln, mit bläulichem Schimmer; aus kochendem Benzol wird es in ziemlich grossen, rothgelben, monoklinen Prismen erhalten, aus Eisessig in platten, sternförmig gruppirten Nadeln, welche durch Verlängerung in der Richtung der Orthodiagonale gebildet sind. Die aus Alkohol umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Substanz ergab mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt.

	Gefunden.		Gef. A. u. G. im Mittel.	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$.
C	75.01	74.91	74.27	75.00
H	5.21	5.31	5.61	5.00.

Da der Körper sehr schwer verbrennlich ist, und zur vollständigen Verbrennung eine hohe Temperatur im Sauerstoffstrome erfordert, so weichen meine Zahlen nicht mehr von Apjohn und Gregory's ab, als eben zu erwarten war. Die von ihnen nach dem älteren Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnete Formel $C_{21}H_{16}O_4$ wurde von Gmelin in $C_{14}H_8O_2$ umgeändert, während die Zusammensetzung der unten beschriebenen Bromsubstitutionsprodukte zur Annahme eines um die Hälfte grösseren Moleculargewichts zwingt. In Betracht der Abstammung und der Art und Weise der Entstehung dieses Körpers ist vielleicht dieses dreimal die Gruppe C_5H_4O enthaltende Molekül nicht ohne Bedeutung.

Zur Bestätigung der von ihnen aufgestellten Formel haben Apjohn und Gregory keine wohl charakterisirte Verbindung erhalten können. Eine solche lässt sich jedoch ohne alle Schwierigkeit durch die Einwirkung von Brom erhalten. Vertheilt man einen Theil Pyroxanthin in etwa die zehnfache Menge Schwefelkohlenstoff, setzt alsdann drei und einen halben Theil Brom, das mit gleichviel Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, zu, so löst sich das Pyroxanthin sogleich zu einer klaren, tiefrothen Flüssigkeit auf; nach kurzer Zeit fängt die Entwickelung von Bromwasserstoff, und die Abscheidung eines schönen, krystallinischen Körpers an. Nach vierundzwanzig Stunden wird der Schwefelkohlenstoff abgegossen, die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether gut gewaschen, und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz in Vacuo getrocknet.

	Gefunden.				Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_6O_3$
C	25.02	24.87	—	—	25.07
H	1.67	1.49	—	—	1.39
Br	—	—	67.16	67.13	66.85

Das Dibrompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_2O_3 . Br_4$ bildet kleine, glänzende, weisse Nadeln, die dem triklinen System angehören. Beim Erhitzen wird es schon unter 100° unter Schwärzung und Brom-

wasserstoffentwickelung zersetzt. Es ist in Aether oder Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich, wenig in kaltem Chloroform oder Benzol, leichter in kochendem, beim Erkalten gut daraus krystallisirend. In kaltem Eisessig oder Alkohol sehr wenig löslich, beim Kochen unter Zersetzung und Gelbfärbung gelöst; von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen verkohlt.

Brom, das mit Schwefelkohlenstoff mässig verdünnt ist, wirkt auf diese Verbindung nicht mehr ein. Wird sie unter einer Glocke längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt, so zerfliesst sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die, über Kalk gebracht, allmälig zu einer spröden, fast schwarzen Masse erstarrt. Diese, mit Alkohol behandelt, färbt sich braunroth, und lässt sich als ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen erkennen, die ich jedoch wegen ihrer unkrystallinischen Beschaffenheit, und ihrer fast gleichen Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln noch nicht in reinem Zustande habe abscheiden können. Der in Alkohol etwas löslichere Theil war hochroth und enthielt 65.22 pCt. Br; in dem gelbbraunen, weniger löslicherem Theile fand ich 70.30 pCt. Br. Der Versuch, Brom bei 100° einwirken zu lassen, gab wesentlich dieselben Produkte.

Wird die Verbindung $C_{15}H_{10}Br_2O_3 . Br_4$ mit wenig wasserhaltigem Phenol übergossen und vorsichtig erwärmt; so löst sie sich bald darin zu einer tiefrothen, in reflectirtem Lichte grün erscheinenden Flüssigkeit auf, die auf Zusatz von Alkohol zu einem Brei von zarten, hochgelben Nadeln erstarrt. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen mit absolutem Alkohol und Zinkstaub, es eignet sich jedoch fein gepulvertes metallisches Antimon viel besser zur Darstellung, da ein erheblicher Gehalt an Zinkoxyd die Bildung des gelben krystallinischen Körpers ganz verhindert.

Die aus Alkohol umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden.			Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_2O_3$.
C	45.25	—	—	45.22
H	2.67	—	—	2.51
Br	—	40.40	39.94	40.20

Substanz 1 und 2 wurde mit Phenol, Substanz 3 mit Antimon dargestellt.

Das Dibrompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3$ bildet schöne, hochgelbe Nadeln, die dem moloklinen System angehören. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, schwer in kaltem; in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich, in Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich. Aus einer warmen Lösung in Chloroform scheidet es sich in grossen, compakten Zwillingsformen aus, die einen schönen Dichroismus zeigen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte mit prächtig reinblauer Farbe aufgelöst, die Lösung wird von Wasser gelb gefällt. Auf Platinblech rasch erhitzt, schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, sein Schmelzpunkt lässt sich jedoch im Schmelzröchen nicht bestimmen, da es sich bei langsamem Erhitzen unter Schwärzung zersetzt. In einer Schwefelkohlenstofflösung vereinigt es sich wieder mit Brom unter Bildung von gut ausgebildeten Krystallen des Tetrabromids.

Bei direktem Bromiren des Pyroxanthins habe ich dieses einfache Substitutionsprodukt nicht erhalten können. Es bilden sich je nach den Bedingungen andere leicht zersetzbare Verbindungen, oder das Dibrompyroxanthintetrabromid neben unverändertem Pyroxanthin.

Das Verhalten des Pyroxanthins gegen wässriges Brom habe ich auch untersucht, ohne zu bestimmten Verbindungen zu gelangen. In der Kälte wird eine weisse, flockige Substanz in kürzerer Zeit gebildet, die sich sehr leicht in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers auflöst, und sich bei langsamem Abdampfen derselben amorph ausscheidet. In Wasser ist sie auch etwas löslich, beim Verdunsten der Lösung nur in unkrystallinischen Häuten zu gewinnen. Sie löst sich unter tiefer Braunfärbung in Alkalien und wird von Säuren nicht wieder ausgefällt. In trocknem Zustande über Schwefelsäure in Vacuo, färbt sie sich allmälig chocoladenbraun unter Verlust von Bromwasserstoff. Die Analysen der verschiedenen Darstellungen dieser Substanz stimmen wenig mit einander überein, und zeigen nur, dass sie durch Zufuhr von Brom und Sauerstoff gebildet wird. In der Hoffnung, eine bestimmtere Verbindung zu erhalten, habe ich die Einwirkung bei 100° versucht, indem ich sowohl den in der Kälte sich bildenden weissen Körper als auch das Pyroxanthin in Bromwasser vertheilte und unter stetiger Erneuerung des Broms kochte. Unter diesen Umständen jedoch erfolgt eine vollständige Zersetzung; unter den Zersetzungsprodukten habe ich nur Kohlensäure, Oxalsäure und Bromform auffinden können.

In meiner vorläufigen Mittheilung habe ich angegeben, dass das Pyroxanthin von Reductionsmitteln scheinbar mehr verändert werde, zu meinen Vorversuchen jedoch nicht die günstigsten Bedingungen gewählt.

Wird Pyroxanthin mit Zinkstaub und Eisessig, der mit etwas Alkohol verdünnt ist, gekocht, so geht es bald farblos in Lösung, auf Zusatz von Wasser fällt ein voluminöser, vollkommen weisser Niederschlag, der gut ausgewaschen zu einer zerreiblichen, sehr elektrischen Masse eintrocknet, deren Zusammensetzung gut mit einem Hydropyroxanthin übereinstimmt. Dieser Körper färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft gelblich, diese gelbe Färbung aber kann kaum von rückgebildetem Pyroxanthin herrühren, da Schwefel-

säure keine Spur einer purpurnen Farbe hervorbringt. Eine Rückwandlung dieses Körpers in Pyroxanthin durch verschiedene Oxydationsmittel ist mir noch nicht gelungen. Weitere Versuche müssen über seine Beziehung zum Pyroxanthin entscheiden.

Cambridge, Harvard College, 18. Februar 1878.

---

110. J. Kachler: Zur Kenntniss des Borneocamphers.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit einer vergleichenden Untersuchung des natürlichen Borneocamphers von Dryobalanopscamphora und dem aus Laurineencampher nach der Methode von Baubigny dargestellten Borneol beschäftigt, möchte ich vorläufig Folgendes mittheilen:

1) Beide Borneole geben mit Phosphorpentachlorid oder starker Salzsäure identische Chloride $C_{10}H_{17}Cl$, welche bei 147—148° C. (uncorr.) schmelzen.

2) Das Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ spaltet sich mit Wasser in Röhren auf 100° erwärmt sehr leicht und vollständig in Salzsäure und ein festes Camphen $C_{10}H_{16}$, welches bei 51—52° C. schmilzt und gegen 160° C. siedet. Dieses Camphen scheint mit dem von Hrn. Spitzer[1]) im hiesigen Laboratorium aus Campherchlorid und Natrium erhaltenen Camphen identisch zu sein.

Genauere und ausführliche Angaben behalte ich mir vor.

Wien, am 8. März 1878.

Laboratorium des Prof. Lieben.

---

111. W. v. Miller: Ein neuer Indicator in der Alkalimetrie.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In neuester Zeit werden unter dem Namen „Tropäoline" von der Firma Williams Thomas und Dower neue Farbstoffe in den Handel gebracht, die von O. Witt entdeckt sind.

Das im Handel mit 00 bezeichnete Tropäolin ist (nach briefl. Mittheilung v. W.) ausgezeichnet durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Seine wässrige Lösung geht nämlich durch concentrirte Schwefelsäure aus gelb in carmoisinroth über.

Es zeigte sich nun, dass nicht nur concentrirte Schwefelsäure sondern auch verdünnte und ebenso auch die übrigen Mineralsäuren und einige organische Säuren, so besonders die Oxalsäure diese Farbenveränderung hervorbringen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1084.

Daraus ergiebt sich, dass wir in dem genannten Tropäolin einen werthvollen Indicator für alkalimetrische Titrationen gewonnen haben, was auch eine Reihe von Versuchen, die vergleichend mit Lakmus und Tropäolin angestellt wurden, hinlänglich bestätigten.

Die zu titrirende alkalische Flüssigkeit wird mit einer 0.05 pCt.[1]) haltigen wässrigen Tropäolinlösung versetzt und zwar so, dass auf etwa 50 Cc. der zu analysirenden Flüssigkeit 2 Cc. Tropäolinlösung treffen und nun Säure zutropfen gelassen bis die hellgelbe Farbe der Lösung plötzlich in gelbroth umschlägt. Dieser Punkt kann nicht übersehen werden, denn der Farbenwechsel ist zu überraschend; der nächste überschüssige Tropfen beseitigt übrigens jeden Zweifel, denn nun geht die gelbrothe Farbe in entschiedenes Roth über.

Das Tropäolin, das sich überdiess sowohl trocken als gelöst gut aufbewahren lässt, steht hiernach gegen keinen der bisher gebrauchten Farbstoffe zurück, es gewinnt aber einen entschiedenen Vorzug vor denselben, durch sein Verhalten gegen Kohlensäure.

Die gelbe Farbe der wässrigen Lösung von Tropäolin erleidet nämlich weder durch saure kohlensaure Salze noch durch freie Kohlensäure eine Veränderung. Demnach kann man die kohlensauren Alkalien ohne Erwärmen (wie es beim Lakmus nöthig ist) titriren.

Die Normallösung der Aetzalkalien, die sich nur sehr schwierig aufbewahren lässt, kann also bei Anwendung von Tropäolin als Indicator durch eine Normallösung von kohlensaurem Natron ersetzt werden.

Schliesslich will ich noch auf ein Verhalten dieses Farbstoffs aufmerksam machen, das für den Analytiker nicht uninteressant ist. Lakmustinktur wird bekanntlich nicht nur durch freie Säuren, sondern auch durch neutrale Metallsalze geröthet, die gelbe Tropäolinlösung wird dagegen nur durch freie Säuren, nicht durch Metallsalzlösungen roth gefärbt, so dass man geringe Mengen beigemischter freier Säure daran zu erkennen vermag.

Mit concentrirter Tropäolinlösung getränkte Papiere bläuen sich in Berührung mit freier Säure. (Die Empfindlichkeit ist jedoch nicht so gross wie bei Lakmuspapier).

Hrn. O. Witt, der mir in freundschaftlichster Weise Proben seiner Farbstoffe übersendete, spreche ich meinen besten Dank aus.

München, Erlemeyer's Laboratorium.

[1]) Es kommt also in die zu titrirende Lösung nur ein Minimum fremder Substanz. Schärfer ist der Farbenwechsel bei 0.1 pCt. Trop. Lös.

112. M. W. Iles u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfosamide.

III. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung[1]) haben wir angedeutet, dass wir beabsichtigten, die Parasulfamintoluylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in die entsprechende Oxysäure überzuführen.

Zu diesem Zweck haben wir zunächst das Kaliumsalz der Säure dargestellt und dann mittelst der gewöhnlichen Methode die Ueberführung in die Oxysäure bewirkt. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, als noch Ammoniak entwich. Die Masse färbte sich sehr wenig und lieferte eine beinahe vollständig farblose, wässerige Lösung. Beim Zusatz von Salzsäure entwickelte sich Schwefeldioxyd, und es schied sich die neue Säure theilweise schon in der Hitze aus. Die Säure ist weiss und krystallinisch. Nach dem Erkalten der Lösung wurde die Verbindung abfiltrirt und dann aus Wasser krystallisirt. Sie besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, welches an das der Salicylsäure erinnert. Sie erscheint in langen, feinen Nadeln, welche von einem Centralpunkte ausgehen.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violet gefärbt, aber nicht sehr stark. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie lässt sich sublimiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 169—170° (uncorr.)

Folgende Salze sind dargestellt und analysirt worden:

Das Calciumsalz $(C_6H_3.OH.CH_3COO)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, kugelförmigen Massen, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

	Gefunden.		Berechnet.
H_2O	13.71	13.63 pCt.	13.50 pCt.
Ca	10.15	10.09 -	10.00 -

Das Bariumsalz $(C_6H_3.OH.CH_3.COO)_2Ba + 3H_2O$ ist nicht so leicht löslich als das Calciumsalz und krystallisirt in kugelförmigen Massen, welche einen Perlmutterglanz zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
H_2O	10.67	10.68 pCt.	10.95 pCt.
Ba	27.84	27.80 -	27.78 -

Das Silbersalz wurde erhalten durch Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber. Der Niederschlag löst

[1]) Diese Berichte X, 1042.

sich in kochendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in compacten Krystallen ab.

Das Mangansalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen, compacten, hellbraunen Prismen.

Das Kupfersalz krystallisirt in dunkelgrünen, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen, und ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die Oxytoluylsäure wird durch Salpetersäure leicht in eine gelbe, bei 85° schmelzende Verbindung verwandelt. Diese lässt sich aus Wasser krystallisiren, und ist wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

Wir setzen die Untersuchung dieser Säure fort und werden natürlich alle denkbaren Versuche ausführen, um ihre Constitution festzustellen. Wir beabsichtigen zunächst die Carboxylgruppe abzuspalten, um das entsprechende Kresol zu erhalten. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die γ-Kresotinsäure, welche von Engelhardt und Latschinoff[1]) durch Einwirkung von Kohlendioxyd und Natrium auf γ-Kresol (aus Thymol) erhalten wurde, im Allgemeinen dieselben Eigenschaften besitzt wie unsere Säure. Erstere schmilzt bei 168—173°, krystallisirt in Nadeln und wird durch Eisenchlorid violet gefärbt. Da nun das γ-Kresol durch Abspalten von Propylen von Thymol entsteht, so schliesst man, dass es der Metareihe angehört. Nach der Formel, die wir früher[2]) für die Parasulfamintoluylsäure angenommen haben, ist aber unsere Oxytoluylsäure ein Derivat des Orthokresols. Nach Jacobsen[3]) wäre unsere Formel[4]) unrichtig, aber die Oxytoluylsäure bleibt doch in beiden Fällen ein Derivat des Orthokresols. Im Laufe unserer weiteren Untersuchungen wird es wahrscheinlich nöthig sein, die Säure von Engelhardt und Latschinoff von Neuem darzustellen und etwas näher zu untersuchen. Unsere Säure lässt sich leicht in beliebiger Quantität darstellen, da die Ueberführung der Parasulfamintoluylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat quantitativ verläuft und die Darstellung der Sulfaminsäure eine sehr gute Ausbeute liefert. Wir waren im Besitz von beinahe 60 Gr. der vollständig reinen Säure, welche ganz genau bei 247½° (uncorr.) schmolz.

Unsere Methode gestattet uns leicht die Darstellung einer zweiten Oxytoluylsäure aus der Sulfaminparatoluylsäure[5]). Diese Säure, welche wir bald in Untersuchung nehmen wollen, wird wahrscheinlich mit einer der bekannten Oxytoluylsäuren identisch sein. Da wir aber voraussichtlich grosse Mengen bekommen können, so wollen wir sie gründlich untersuchen.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie, N. F. 5, 623.
[2]) Diese Berichte, X, 1042.
[3]) Ebendaselbst XI, 17.
[4]) Siehe folgende Mittheilung.
[5]) Diese Berichte, XI.

Wie wir früher angegeben haben, ist die Parasulfamintoluylsäure das einzige Produkt, welches aus dem bei 96° schmelzenden Xylolsulfamide mittelst Chromsäure erhalten worden. Mittelst einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium aber wird dieses Amid, oder auch die Parasulfamintoluylsäure, in eine zweibasische Säure, eine Sulfaminisophtalsäure übergeführt. Nach dem Abfiltriren des bei der Oxydation sich bildenden Manganhydroxyds erhält man eine farblose Flüssigkeit. Diese wurde eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Es bildete sich gleich ein krystallinischer Niederschlag, der einmal aus Wasser krystallisirt, aus langen, weissen Nadeln bestand. Die Analyse ergab das unerwartete Resultat, dass diese Verbindung das saure Kaliumsalz ist. Die Formel ist

$$C_6H_3 . SO_2NH_2 . COOH . COOK + 2H_2O.$$

	Gefunden.		Berechnet.
H_2O	11.19	11.34 pCt.	11.28 pCt.
K	12.27	12.07 -	12.22 -

Dieses Salz lässt sich nur durch die stärksten Säuren und dann mit Schwierigkeit zersetzen. Die Lösung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure behandelt, setzt beim Erkalten noch das Salz ab. Versetzt man die Lösung des sauren Kaliumsalzes mit einer Lösung von Chlorbarium, so fällt das neutrale Bariumsalz der Sulfaminisophtalsäure als ein sehr schwer löslicher, krystallisirter Körper heraus. Das Salz wird am besten und beinahe vollständig durch Kochen der Lösung abgeschieden. Es enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O.

	Gefunden.			Berechnet.
H_2O	6.73	6.39	— pCt.	6.67 pCt.
Ba	35.25	33.73	33.36 -	33.36 -

Die freie Säure wird am besten auf die Weise erhalten, dass man das neutrale Bariumsalz mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Nach dem Verdünnen und dem Abfiltriren des schwefelsauren Bariums wird die Lösung eingedampft und beim Erkalten krystallisirt die Säure in kurzen Nadeln heraus. Sie ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 282—284° (uncorr.).

Das Calciumsalz der Sulfaminisophtalsäure

$$C_6H_3 . SO_2 . NH_2 : (COO)_2 : Ca + 4\tfrac{1}{2} H_2O$$

ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in grossen, compacten, scheinbar monoklinischen Prismen. Es verliert das Krystallwasser beim Liegen an der Luft.

	Gefunden.		Berechnet.
H_2O	22.43	22.04 pCt.	22.25 pCt.
Ca	11.11	10.85 -	10.99 -

Das Silbersalz ist amorph und in Wasser sehr schwer löslich.

Wir setzen die Untersuchung dieser Säure fort und werden unter Anderem versuchen, durch Schmelzen mit Kalihydrat und mit ameisen-

saurem Natrium eine Oxyisophtalsäure und eine dreibasische Säure zu erhalten.

Wie die Parasulfamintoluylsäure durch Oxydation mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kalium in eine zweibasische Säure übergeht, so liefert die Sulfaminparatoluylsäure durch gleiche Behandlung eine Säure, welche wahrscheinlich eine Sulfaminterephtalsäure ist. Ein saures Kaliumsalz wurde erhalten, welches ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Salz der Sulfaminisophtalsäure besitzt. Das Bariumsalz ist auch sehr schwer löslich, kann aber in Nadeln erhalten werden, wodurch es sich von dem oben beschriebenen Bariumsalz unterscheidet.

Diese Säure wird auch sobald als möglich in grösserer Menge dargestellt und einer genauen Untersuchung unterworfen werden.

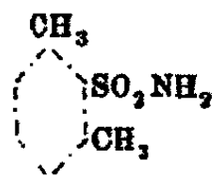
---

113. Ira Remsen: Ueber die Formeln der Xylolsulfamide.

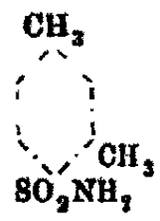
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Versuche, welche an Genauigkeit Nichts zu wünschen übrig lassen, leitet Jacobsen[1]) für das bei 96° schmelzende Sulfamid des Xylols die Formel



ab; und für das bei 137° schmelzende Amid die Formel



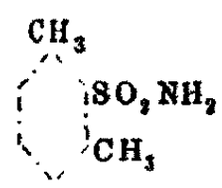
Aus den Resultaten von Versuchen, welche von Hall[2]) und Iles[3]) ausgeführt wurden, habe ich eine andere Formel für dieselben Verbindungen abgeleitet. Beide Formeln können nicht richtig sein. Es fragt sich nun, welche die wahrscheinlicheren sind. Die meisten Chemiker werden natürlich die Formeln von Jacobsen als die wahrscheinlicheren annehmen, und ich muss gestehen, ich sehe nicht ein, wie man die beschriebenen Umwandlungen durch andere Formeln erklären kann.

---

[1]) Diese Berichte XI, 17.
[2]) Ebendaselbst X, 1039.
[3]) Ebendaselbst X, 1042.

Zu gleicher Zeit muss ich ganz deutlich bemerken, dass diese Formeln durchaus nicht im Stande sind, die Thatsachen, welche in meinem Laboratorium mit der grössten Schärfe festgestellt sind, zu erklären. Was sind nun diese Thatsachen?

Ein Körper, der zwei Methylgruppen und einmal die Gruppe SO_2NH_2 enthält, liefert bei der Oxydation mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure eine einbasische Säure. Man kann die Verhältnisse wechseln wie man will, das einzige Produkt, welches bei dieser Operation entsteht, ist immer die einbasische Säure. Man sieht also, dass die zwei Methylgruppen, welche in dem Körper vorhanden sind, verschiedene Eigenschaften besitzen oder dass sie von irgend Etwas verschieden beeinflusst sind. Was soll nun diese Gruppen verschieden beeinflussen, wenn nicht die Sulfamingruppe? Ich glaube dies ist die ungezwungenste und einfachste Annahme, die man machen kann. Sind aber die Methylgruppen von der Sulfamingruppe verschieden beeinflusst, so sollte doch die Formel der Verbindung die Möglichkeit einer solchen Verschiedenheit zeigen. Das thut aber die Formel von Jacobsen nicht. Wenn die Formel



irgend eine Bedeutung besitzt, so sagt sie, dass in dem durch sie vorgestellten Körper die zwei Methylgruppen in demselben Verhältniss zu der Sulfamingruppe stehen und wie oben bemerkt, lässt sich die von uns beobachtete Oxydationserscheinung durch diese Formel nicht erklären.

Es giebt wohl Chemiker, welche in der durch die Formel ausgedrückten Hypothese die verlangte Erklärung zu finden geneigt wären, in der Hypothese nämlich, dass das Kohlenstoffatom, welches die Sulfamingruppe hält, auf der einen Seite mit doppelter, auf der anderen aber mit einfacher Bindung mit den benachbarten Kohlenstoffatomen in Zusammenhang steht. Ich glaube eine solche Erklärung hat für sich wenig Werth; aber auch die Thatsache, welche von Hall festgestellt wurde, spricht deutlich gegen diese Auffassungsweise. Die Mesitylensulfosäure liefert bei der Oxydation eine einbasische Säure. Geht die Oxydation weiter, so findet eine eigenthümliche Zersetzung statt, worüber wir in kurzer Zeit berichten werden. Die Hauptsache für uns aber ist die Thatsache, dass zwei Methylgruppen in der Mesitylensulfosäure sich bei der Oxydation verschieden von der dritten verhalten. Obwohl es nicht bewiesen ist, dass es hier die zwei sich in der Orthostellung gegen die Sulfogruppe befindenden Methylgruppen sind, welche die Wirkung des Oxydationsgemisches widerstehen, so

ist doch diese Annahme eine sehr wahrscheinliche. Es existirt jedenfalls gar kein Grund, zu glauben, dass die Methylgruppe in der Parastellung nicht in Carboxyl verwandelt wird. Machen wir also obige Annahme, so können wir fragen, warum bei der Oxydation der Mesitylensulfosäure eine zweibasische Säure nicht entsteht. Denn zwischen der Sulfogruppe und den zwei Orthomethylgruppen existiren ganz genau dieselben Verhältnisse wie zwischen den entsprechenden Gruppen in dem fraglichen Xylolsulfamid.

Ich glaube, man darf die erörterten Thatsachen nicht ignoriren. Sie sind wichtig für die Beurtheilung der Formeln der Verbindungen und verdienen eine Erklärung. Es existirt hier irgend eine Gesetzmässigkeit, welche wie wir hoffen mit der Zeit durch unsere Untersuchungen klar hervortreten wird. Die ausführliche Besprechung der Verhältnisse verschieben wir, bis wir die Untersuchungen zu einem Abschluss gebracht haben.

Baltimore, Ver. Staaten v. Nord-Amerika, d. 23. Febr. 1878.

---

114. F. Urech: Ueber eine durch Aufeinanderwirkung von Aceton, CyK, CySK, H_2O und HCl aq entstehende Verbindung.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der kurzen Notiz (diese Berichte VI, 1117) über eine so erhaltene Verbindung folgen hier ausser den Angaben der gefundenen Procentzahlen Mittheilungen über ihr Verhalten gegen einige Reagentien.

C	41.57	41.31	N	9.60	9.64
H	5.23	5.16	S	21.44	22.52.

Daraus berechnet sich die Formel $C_5H_7NO_2S$

C	41.37	N	9.65
H	4.82	S	22.07.

Die Verbindung krystallisirt aus Aether, alkoholischer und wässriger Lösung stabförmig und ist schneeweiss, von ähnlichem Aussehn wird sie durch Sublimation erhalten. Schmelzpunkt 152°. Sie wurde mit conc. HCl in zugeschmolzenem Glasrohr unter erhöhtem Druck einige Stunden auf eine Temperatur von 120° erhitzt, es entstand CO_2, SH_2, Acetonsäure und Salmiak: $C_5H_7NO_2S + 3H_2O + HCl\,aq = (CH_3)_3COH.COOH + NH_4Cl + SH_2 + CO_2$.

Eine durch Erwärmen hergestellte wässrige Lösung dieser Verbindung $C_5H_7NO_2S$ versetzte ich mit Bleiacetat-Lösung, die etwas mehr als 1 Atom Pb auf 1 Atom Schwefel enthielt, es entstand eine massenhafte flockige Ausscheidung, die etwas dunkelte, nach längerem Erwärmen war der Niederschlag nur schwarzes PbS. Es wurde durch wiederholtes Abfiltriren und Erwärmen aller Schwefel als Metallsulfid

gefällt, das Filtrat mittelst SH_2 entbleit und auf dem Wasserbad eingedampft, wobei die Essigsäure entwich, die zurückbleibende, dickflüssige Masse erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch, sie ist in Aether, Alokohol und Wasser löslich, durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in länglichen, weissen, glasglänzenden Prismen aber auch in mehr glatter Form aus verdünnter Lösung in flachen Schalen. Sie schmilzt bei 73° und lässt sich destilliren.

Gefunden.

C 46.33 H 5.51 N 10.85.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_5 H_7 NO_3$

C 46.51 H 5.43 N 10.85.

Demnach ist das Schwefelatom der Verbindung $C_5 H_7 NO_2 S$ gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht worden.

Dieser Vorgang wurde auch mittelst $NO_3 Ag$-Lösung, $Ag OH$, $Pb (OH)_2$ ausgeführt.

Beim Zusammenbringen verdünnter $NO_3 Ag$-Lösung mit eben solcher des $C_5 H_7 O_2 S$-Körpers findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung von $Pb S$ statt, die weissen Flocken bestehen aus Krystallnädelchen und ihre procentische Zusammensetzung beträgt

C 23.61 H 2.61 Ag 42.77 42.98.

Die Formel $C_5 H_6 Ag NO_2 S$ verlangt

C 23.81 H 2.38 Ag 42.85.

Auch die Verbindung $C_5 H_7 NO_3$ tritt mit $NO_3 Ag$-Lösung in Reaction, es entstehen Additions- und Subsitutionsprodukte, ihre Zusammensetzung werde ich noch genauer untersuchen, sowie die Aufeinanderwirkung von Aceton, $Cy K$-, $Cy SK$- und HCl-Lösung neuerdings vornehmen, sowohl um möglicher Weise noch andere entstehende Verbindungen aufzufinden als auch die beschriebene in ihren Bildungsstadien zu erforschen, ausserdem müssen noch mehr Reactionen mit ihr vorgenommen werden, um ihre relative Constitution sicher zu beurtheilen. Aus dem bis jetzt Nachgewiesenen lässt sich über Entstehung und Zusammensetzung Folgendes ableiten.

Die theoretische Reactionsformel ist

$$(CH_3)_2 CO + KCy + Cy SK + H_2O + 3 HCl = C_5 H_7 NO_2 S + 2 KCl + NH_4 Cl.$$

Von der Verbindung die aus denselben Agentien, ausgenommen Oxycyanat statt Thiocyanat entsteht (s. Liebig's Annal. Chem. 164, S. 255) dem sogen. Acetonylharnstoff oder Dimethylhydantoin $C_5 H_8 O_2 N$ unterscheidet sie sich darin, dass sie für 1 N und 1 H oder $\overset{\shortparallel}{N}H$ der letzteren 1 $\overset{\shortparallel}{O}$-Atom enthält, weil hier unter chemischem Eingriff von 1 Mol. Wasser und HCl NH_3 resp. $NH_3 . HCl$ austritt, was dem verschiedenen chemischen Verhalten von Sauerstoff und Schwefel gegenüber Stickstoff zugeschrieben werden mag.

Bei der Einwirkung von HCl aq auf Cy K und Cy SK, in welch letzterer Verbindung Kalium mit Schwefel verbunden angenommen wird (N ≡ C --- S --- K) entstehen folgende hier zu berücksichtigende Radicale CN, H; NCS, H.

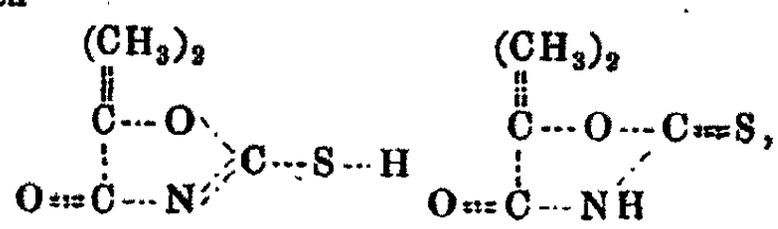
Nach Völkel finden zwischen Cy SH und Wasser folgende Reactionen bei Gegenwart von Mineralsäuren statt.

$$(Cy\,SH)_3 + 2 . H_2O = CO_2 + CS_2 + 2\,NH_3$$
$$Cy\,SH + 2 . H_2O = CO_2 + H_2S + NH_3$$

und ohne Reaction mit Wasser

$$(Cy\,SH)_3 = C_2N_2S_2H_2 + CNH.$$

Das Radical NC S, H verursacht zum Theil die Spaltung von 1 Mol. H_2O, die Bildung von NH_3 wird durch die Gegenwart von HCl befördert, das eine Wasserstoffatom stammt von CN, H oder NCS, H her, die beiden andern aus dem Wassermolekül, statt eines zweiten Wassermoleküls tritt nun 1 Acetonmolekül mit den vorhandenen Radicalen CN, H, O, CS in Reaction und vereinigt sich damit zu dem Körper von wahrscheinlich einer der folgenden geschlossenen Anordnungen



mit welchen sich die bis jetzt angestellten Reactionen leicht in Uebereinstimmung bringen lassen.

Stuttgart, 9. März 1878.

---

115. R. Nietzki: Ueber Nitroderivate der Hydrochinone.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kürzlich [1]) habe ich unter dem Namen Nitranilsäure einen Körper beschrieben, den ich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrochinon erhielt.

Die Beschaffung grösserer Mengen dieser Substanz bereitet einige Schwierigkeiten, indem höchstens 8—10 pCt. des angewandten Hydrochinons erhalten werden und die bisher eingehaltene Darstellungsmethode das gleichzeitige Verarbeiten grösserer Mengen nicht gestattet.

Ich bemühte mich deshalb, ein ergiebigeres Verfahren aufzufinden. Wenn nun auch meine Versuche in dieser Richtung bis jetzt nicht glücklich waren, gaben sie zur Beobachtung einiger vielleicht nicht uninteressanter Thatsachen Veranlassung.

---

[1]) Diese Berichte X, 2147.

Ein Versuch, Chinon mit rauchender Salpetersäure zu nitriren, missglückte. Dasselbe löst sich in der kalten Säure einfach auf und lässt sich nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Aether unverändert ausschütteln. Beim Erwärmen tritt Oxydation unter Bildung von Oxalsäure ein.

Hydrochinon wird direct heftig oxydirt.

Es lag nun nahe, den Versuch mit einem acetylirten Hydrochinon anzustellen.

Ein Diacethylhydrochinon ist bereits von Rakowski[1]) dargestellt worden. Man erhält dasselbe sehr leicht durch Erwärmen von Hydrochinon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farblosen Blättern, welche gegen 120° schmelzen. Sie ist übrigens weniger beständig als die meisten Acetylderivate und wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt.

In kalter rauchender Salpetersäure löst sich der Körper ohne Gasentwicklung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Nitroderivat ab, welches aus Alkohol in schönen, schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 96° C.

Der Körper wird durch sein unten mitgetheiltes Verhalten als ein Dinitroderivat charakterisirt. Die von verschiedenen Krystallisationen erhaltenen analytischen Zahlen liessen jedoch auf eine theilweise Abspaltung der Acetylgruppen schliessen und stimmten im Ganzen mehr auf ein Mono- als auf ein Diacetylderivat.

Kochte man den Körper mit concentrirter Kalilauge, so entstand eine braune Lösung, in welcher Salzsäure einen missfarbigen Niederschlag bewirkte, während eine reichliche Entwicklung von salpetriger Säure auf eine stattgefundene tiefere Zersetzung schliessen liess.

Die Abspaltung der Acetylgruppen gelang jedoch sehr leicht durch blosses Auflösen der Subetanz in kalter verdünnter Alkalilauge. Man erhielt eine prachtvoll blauviolette Flüssigkeit, die sich auf Säurezusatz goldgelb färbt, ohne jedoch einen festen Körper abzuscheiden.

Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine Substanz erhalten, die aus heissem Wasser in schönen, goldglänzenden, flachen Nadeln krystallisirt. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° unter Verwitterung verlieren. Die Analyse der trocknen Substanz ergab Zahlen, die zur Formel eines Dinitrohydrochinons:

$$C_6 H_4 (NO_2)_2 O_2$$

führten.

	Theorie	Versuch	
C	36.00	36.34	35.95
H	2.00	2.38	2.43

[1]) Neues Handwörterbuch d. Chemie, II, 560.

Vor ca. 20 Jahren hat nun Strecker[1]) einen Körper von der Zusammensetzung des Dinitrohydrochinons beschrieben, den er durch Spaltung des Dinitroarbutins mit verdünnten Säuren erhielt.

Die Eigenschaften der vorliegenden Substanz stimmten nun so genau auf Strecker's Beschreibung, dass trotz der fehlenden Schmelzpunktangabe an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist. Strecker's Produkt enthielt $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; ich fand in zwei Bestimmungen 11.2 und 11.7 pCt. H_2O, während die Formel mit $1\frac{1}{2}$ H_2O 11.88 pCt. verlangt.

Das Dinitrohydrochinon schmilzt unter Bräunung bei 135—136° C. Es löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether.

Die Lösungen besitzen eine tiefgelbe Farbe, welche durch allmählichen Zusatz eines Alkali durch Blutroth in ein schönes Blauviolett umgeändert wird. Die Haut wird durch Dinitrohydrochinon intensiv carminroth gefärbt.

Wie zu erwarten, besitzt es einen ausgeprägten Säurecharakter. Seine Salze sind, mit Ausnahme des Bariumsalzes, leicht löslich. Letzteres erhält man durch Vermischen der warmen verdünnten Lösung des Nitrokörpers mit überschüssigem Barytwasser. Es scheidet sich beim Erkalten in feinen, fast schwarzen Nadeln aus, welche nach dem Trocknen einen lebhaften Kupferglanz zeigen und einige Aehnlichkeit mit Kaliumpermanganat besitzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_6H_2(NO_2)_2BaO_2$$

	Theorie	Versuch
Ba	40.89	40.27

Dieses Salz ist in Wasser ausserordentlich schwer löslich und lässt sich deshalb nicht umkrystallisiren. Seine heiss gesättigte Lösung besitzt eine schwach violette Färbung, die kalt gesättigte ist fast farblos. In der wässerigen Lösung des Nitrokörpers löst es sich leicht mit gelber Farbe unter Bildung des in gelben Nadeln krystallisirenden primären Salzes, welches ich bis jetzt nicht im reinen Zustande erhalten habe.

Es gelang bis jetzt nicht, das Binitrohydrochinon in das entsprechende Chinonderivat überzuführen. Oxydationsmittel wirkten entweder nicht ein oder veranlassten ein gänzliches Zerfallen des Moleküls.

Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt, das entstehende Produkt ist jedoch so leicht oxydirbarer Natur, dass seine Untersuchung bisher kein Resultat ergeben hat.

Ebenso misslang ein Versuch, den Körper durch Einwirkung von Chlor in ein Bichlorbinitrochinon überzuführen, durch welches man

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 293.

vielleicht zur Nitranilsäure gelangen konnte. Hier wurden sofort reichliche Mengen von Chlorpikrin gebildet.

Ich sehe mich deshalb genöthigt, für die Darstellung der Nitranilsäure zu der ursprünglichen Methode zurückzukehren, bediene mich zur Abscheidung derselben aus dem Rohprodukt jedoch nicht mehr des Kalium-, sondern des noch viel schwerer löslichen Bariumsalzes. Letzteres scheidet sich direct beim Versetzen der sauren Lösungen mit Chlorbarium in Form kleiner, goldgelber Blättchen aus. In der kalt gesättigten Lösung dieses Salzes bewirkt Schwefelsäure erst nach längerer Zeit eine geringe Trübung.

Ich will bei dieser Gelegenheit einen Druck oder Schreibefehler berichtigen, der in meiner letzten Notiz über Nitranilsäure stehen geblieben ist. Für die erste Kaliumbestimmung auf S. 2147 ist 24.9 K. statt 24.3 K. zu lesen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

---

116. H. Beckurts u. R. Otto: Synthese der aromatischen Sulfone aus den Chloranhydriden von Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen vermittelst Aluminiumchlorid.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laborat. d. Polytechnikums (Carolo-Wilhelminum) in Braunschweig.]

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bekanntlich haben die HH. A. Friedel und J. Crafts vor Kurzem gefunden, dass beim Zusammentreffen eines Kohlenwasserstoffs mit dem Chloride eines Alkohols oder einer Säure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich Salzsäure abspaltet und die beiden Reste zusammentreten [1]). Diese ebenso interessante, wie fruchtbare Reaction bietet nun auch ein bequemes Mittel zur Synthese von Sulfonen dar. Wir haben, nachdem die genannten Herren, welche brieflichen Mittheilungen zufolge, die Reaction nach möglichst vielen Richtungen auszubeuten sich bemühen, uns auf unseren Wunsch die Bearbeitung dieses Gebietes bereitwilligst überlassen haben, wofür wir ihnen zu lebhaftem Danke verpflichtet sind, aus Benzolsulfonchlorid und Benzol durch Einwirkung von Al_2Cl_6 Sulfobenzid, sowie aus Paratoluolsulfonchlorid und Toluol unter sonst gleichen Umständen Sulfotoluid dargestellt, sind mit der Synthese der diesem Sulfone isomeren Verbindungen beschäftigt und beabsichtigen auch

[1]) Bull. Soc. Par. (N. S.) XXVII, 530, diese Ber. X, 1180. Vergl. ferner: A. Friedel, J. Crafts und E. Ador, Synthesen der Benzoesäure und des Benzophenons mit Hülfe des Chlorkohlenoxyds, ebendas. X, 1854 und E. Ador und J. Crafts: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium, ebendas. X, 2173.

einige andere und gemischte Sulfone mittelst der Reaction darzustellen, sowie endlich mehr oder weniger nahe liegende Reactionen, namentlich die Einwirkung von Sulfurylchlorid, Sulfurylchlorhydrin, Thionylchlorid und Chlorschwefel auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Al_2Cl_6 zu studiren.

Wir können der Gesellschaft bereits mittheilen, dass die aus Benzolsulfonchlorid und Benzol entstehende Verbindung, was vorauszusehen war, identisch mit dem aus Benzol durch Einwirkung von SO_3 entstehenden Sulfobenzid ist und dass das aus Toluol durch Einwirkung von SO_3 von dem Einen an uns [1]) sowie neuerdings aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol durch Einwirkung von P_2O_5 von A. Michael und A. Adair [2]) erhaltene Sulfotoluid dem aus dem Paratoluolsulfonchlorid und Toluol bei Gegenwart von Al_2Cl_6 sich bildenden Körper entspricht. Nach unseren bisherigen Erfahrungen vollziehen sich die Reactionen ganz glatt, die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. So lieferten z. B. 13 Gr. Paratoluolsulfonchlorid bei einem Versuche 15 Gr. Sulfotoluid [3]).

---

117. Emil Fischer u. Otto Fischer: „Ueber das Aurin".

(Eingegangen am 14. März.)

Vor Kurzem [4]) haben wir im Anschluss an die Untersuchung über das Rosanilin die Ansicht geäussert, dass das Aurin ein Abkömmling des Triphenylmethans von der Formel $C_{19}H_{14}O_3$ sei, und zugleich die Absicht ausgesprochen, diese Frage durch Ueberführung des Aurin-Rosanilins in den correspondirenden Kohlenwasserstoff experimentell zu entscheiden.

Der seitdem ausgeführte Versuch hat in der That das erwartete Resultat ergeben.

Das aus reinem Aurin nach der Angabe von Dale und Schorlemmer dargestellte Leucanilin lieferte bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol einen Rohkohlenwasserstoff, aus welchem wir trotz der geringen von uns verarbeiteten Menge reines Triphenylmethan gewonnen haben. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt und Ueberführung in Triphenylcarbinol identificirt.

---

[1]) R. Otto und A. Gruber: Ueber Sulfotoluid. Ann. Chem. Pharm. CLIV, 193.

[2]) A. Michael u. A. Adair: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone, diese Ber. X, 583 u. XI, 116.

[3]) Ob dieses Sulfotoluid eine Diparaverbindung ist, wie Michael und Adair vermuthen, hoffen wir durch Versuche, mit welchen wir bereits beschäftigt sind, zu entscheiden.

[4]) Diese Berichte XI, 195.

Selbstverständlich gilt unsere Formel $C_{19}H_{14}O_3$ nur für den aus reinem Phenol und Oxalsäure entstehenden Farbstoff, welcher von den HH. Dale und Schorlemmer[1]) als „Aurin" beschrieben worden ist.

---

118. M. Barth: Zur Kenntniss des Invertins.

(Eingegangen am 14. März; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte E. Donath[2]) eine vorläufige Mittheilung über den Rohrzucker invertirenden Bestandtheil der Hefe; er charakterisirte darin bereits die von ihm für das reine Ferment gehaltene Substanz nach ihren Haupteigenschaften und gab einige Zahlen, ihre quantitative Zusammensetzung betreffend. Hr. Donath hat sich allerdings weitere Untersuchungen über das Ferment, das er zweckmässig „Invertin" nennt, vorbehalten wollen, allein bis jetzt sind von ihm keinerlei ergänzende oder berichtigende Auskünfte über diesen Gegenstand gegeben werden.

Durch Hrn. E. Salkowski auf die Donath'sche Mittheilung aufmerksam gemacht, und von ihm in der Arbeit mit Rath und That unterstützt, versuchte ich es, die Natur des invertirenden Ferments näher zu ergründen und bin zu wesentlich anderen Resultaten gekommen als Hr. Donath.

Die ersten Angaben über die dem wässerigen Hefenauszuge zukommende Eigenschaft, Rohrzucker in einen alkalische Kupferlösung reducirenden Zucker umzuwandeln, rühren von Baudrimont und Dubrunfaut[3]) und ferner von Liebig her, welcher in seiner Arbeit über die Gährung und die Quelle der Muskelkraft[4]) schon die Eigenschaft der invertirenden Substanz erwähnt, mit Bleiessig als weisser Niederschlag aus der wässerigen Lösung gefällt zu werden.

Den ersten Versuch aber, das invertirende Ferment aus der Hefe abzuscheiden, hat Hoppe-Seyler[5]) gemacht. Er gewann dasselbe, indem er Hefe mit Wasser auszog, dabei aber die Hefezellen, damit sie das Ferment nicht zurückhielten, durch Zusatz von etwas Aether tödtete. Dass Hoppe-Seyler jedenfalls ein ziemlich reines Präparat erhalten hatte, geht daraus hervor, dass er es als ein in Wasser lösliches, kräftig wirksames, weisses Pulver bezeichnet. Ob sein Ferment Reactionen des Eiweisses zeigte, darüber theilt er nichts mit; vor Allem ist die Angabe zu berichtigen, dass sich das Ferment unter

---

[1]) Liebig's Annalen 166, S. 279.
[2]) Diese Ber. VIII, 795.
[3]) Journ. f. pr. Ch. XIV, 334.
[4]) Ann. Ch. Pharm. 153.
[5]) Diese Ber. IV, 810. Bericht über die Naturforscher-Versamml. in Rostock von V. Meyer.

Alkohol beliebig lange unverändert aufbewahren lasse. Wenn es auch sein äusseres Ansehen unter starkem Alkohol nicht ändert, so büsst es doch schon nach 24 Stunden den grössten Theil seiner Wirksamkeit ein und verliert dieselbe nach 48 Stunden ganz.

Berthelot hat das Ferment durch Ausfällen aus einem Hefenauszuge mit Alkohol als gelblich weissen Niederschlag erhalten, der beim Trocknen zur harten braunen Masse wurde, als solche aber noch Rohrzucker invertirte, und zwar 1 Theil Ferment 50 Theile Rohrzucker.

Ein sehr viel weniger gutes Präparat hat Gunning[2]) für das Ferment gehalten. Nach seiner Art der Darstellung durch Extraction mit Glycerin und Ausfällen mit Alkohol musste dasselbe nothwendiger Weise noch Eiweissbeimengungen enthalten; das Bräunen und Unwirksamwerden seines Präparats rührte von der Nichtbeachtung nothwendiger Cautelen bei der Abscheidung durch Alkohol her.

Das von Donath nach der Methode von Zulkowski und König[3]) durch Erschöpfen der Hefe mit Alkohol, Abpressen, Trocknen, Verreiben, Ausziehen mit Wasser und Ausschütteln dieses Auszuges mit Aether dargestellte Ferment bildet im sich abhebenden Aether eine froschlaichartige Gallerte, welche mit Wasser gewaschen (!) und dann in absoluten Alkohol getropft wird, wobei es sich in weissen Flocken abscheidet. Von der Farbe der Gallerte hängt es ab, ob das Präparat, zuletzt unter der Luftpumpe getrocknet, ein rein weisses Pulver, oder eine hornartige und dunkel gefärbte Masse wird. In Wasser ist das Donath'sche Ferment nicht löslich, sondern nur aufquellbar, die wässerige Flüssigkeit lässt sich schlecht filtriren, invertirt Rohrzuckerlösung, verändert dagegen Stärke und Dextrin nicht. Die Substanz zeigt Eiweissreactionen, und die Analyse ergiebt als Werthe für C 40.48 und 40.53 pCt., für H 6.88 und 6.38 pCt., für N 9.47 und 9.36 pCt. Donath glaubt auf Grund dieser Resultate der Analysen, dass das Ferment trotz mannigfacher Analogieen nicht den Eiweisskörpern zuzurechnen sei. — Auch von diesem Präparat muss gesagt werden, dass die Darstellungsmethode Donath's keine vollständige Trennung des Ferments von dem Hefeneiweiss ermöglicht, und dass dasselbe daher sowohl ihm eigenthümliche, als auch dem beigemengten Eiweiss zukommende Eigenschaften zeigt.

Es kam also mir darauf an, einen Weg zu finden, auf welchem das Ferment, das zuletzt stets vermöge seiner Unlöslichkeit in Alkohol abgeschieden werden musste, sich vollständig von Eiweissstoffen befreien liess, ohne seine Wirksamkeit zu verlieren. Als Anhaltepunkte für die Reinheit einer solchen amorphen Substanz können natürlich

[1]) Comptes rendus L, 980.

[2]) Diese Berichte V, 821 corr.

[3]) Vgl. deren Abhandlung: „Ueber ungeformte Fermente." Wiener Sitzungs-Berichte 71, p. 453. Vgl. ferner diese Ber. VIII, 795.

neben einer gewissen Constanz der Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung bei mehreren Darstellungen hauptsächlich nur negative Merkmale dienen. Der Nachweis, dass gewisse Beimengungen, die vielleicht aus dem Rohmaterial bei unzulänglicher Methode der Abscheidung mit übergegangen sein könnten, in dem Präparat nicht vorhanden sind, muss da als genügende Stütze für dessen Reinheit erachtet werden, wo das beste Charakteristicum derselben, der Ausdruck einer Art von Individualität, die erkennbare Krystallform fehlt.

Nach mehreren Vorversuchen gelang es, unter Berücksichtigung einer Bemerkung von Hüfner[1]), das Pankreasferment betreffend, einen zweckmässigen Weg zur Reindarstellung des Invertins zu finden. Hüfner sagt, dass das Pankreasferment, in Lösungen auf 70° C. erhitzt, unwirksam werde, dass es aber als trockenes Pulver eine Erhitzung auf 100° ohne Nachtheil für seine Wirksamkeit ertrage. Diese Angabe wird von A. Schmidt[2]) für das Emulsin bestätigt und von E. Salkowski[3]) auch in Bezug auf die Fermentationsproducte Identität zwischen erhitztem und nicht erhitztem Pankreasferment nachgewiesen. Wie mich Versuche, die ich auf Anrathen des Letzteren anstellte, belehrten, lässt sich auch das trockne Hefepulver auf 100° C. erhitzen, ohne dass das Invertin dadurch zerstört wird, während das Hefeneiweiss dabei zum weitaus grössten Theil in einen in Wasser unlöslichen Zustand übergeht; ausserdem aber werden so die Hefezellen zerrissen und das Ferment der lösenden Kraft des Wassers zugänglich gemacht.

Darstellung des Invertins.

Die Hefe (frische Presshefe) wird zerbröckelt, in einer flachen Schale ausgebreitet und bei höchstens 40° C., am besten aber bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bis sie sich zwischen den Fingern zu einem staubfeinen Pulver zerreiben lässt. Die lufttrockene Substanz wird dann, fein gepulvert, im Luftbade etwa 6 Stunden auf 100 bis 105° C. erhitzt. So vorbereitet, hält sich das Pulver Wochen und Monate lang, ohne dass das Ferment seine invertirende Kraft verliert. Nach völligem Erkalten wird die Masse parthieweise mit Wasser zu einem nicht allzu dünnen, gleichförmigen Brei angerührt, bei 40° 12 Stunden stehen gelassen. Der wässerige Auszug, welcher den Geruch des trocknen Hefepulvers beibehalten haben muss, wird zur Entfernung des grössten Theils der ungelösten Hefebestandtheile durch ein Colirtuch abgepresst, dann durch ein Faltenfilter, das zur Beschleunigung mehrmals gewechselt werden kann, filtrirt. Je feiner die Hefe zerrieben war, desto langsamer geht das Filtriren vor sich,

[1]) Journ. f. pract. Ch. 113, p. 386.
[2]) A. Schmidt: „Ueber Legumin u. Emulsin." Inaug.-Diss. Tübingen, 1871.
[3]) Virchow's Archiv path. Anat. u. Physiol. LXX.

aber desto reichlicher wird die Ausbeute an Ferment. — Das Filtrat ist gelbbraun, klar und dünnflüssig und wird in das 5 bis 6fache Volumen Alkohol von 95 pCt. eingegossen, wodurch ein weisser, wolkiger Niederschlag entsteht, der sich bei energischem Umrühren bald flockig zusammenballt, sich klar absetzt und abfiltrirt werden kann. Das Filter mit dem gesammelten Niederschlage wird, nachdem letzterer mehrere Male mit Alkohol ausgewaschen ist, vom Alkohol durch Abpressen möglichst befreit; der Niederschlag stellt das Ferment dar, welches aber immer noch Eiweissverunreinigungen zeigt. Diese Eiweissbeimengungen nun, mit Alkohol einmal ausgefällt, werden dadurch vollkommen in Wasser unlöslich. Wird also nach dem Abpressen des Alkohols der Niederschlag wieder mit der gerade genügenden Menge Wasser digerirt, so geht nunmehr nur noch das reine Ferment in Lösung, während sich das Eiweiss in Form eines gallertartigen Niederschlages absetzt. Nochmaliges Filtriren und Eingiessen in die 5 bis 6fache Quantität Alkohol lässt das reine Ferment fällen.

Unter vielen Darstellungen des Invertins ist es mir einmal vorgekommen, dass auch dieser zweite Niederschlag bei einer Prüfung auf Eiweiss eine allerdings minimale Reaction zeigte. Nochmaliges Wiederholen derselben Manipulationen lässt auch diese Spur von dem Ferment trennen.

Der Niederschlag im Alkohol wird durch Rühren zum Coaguliren und Absetzen gebracht, filtrirt und, nachdem das Filtrat abgelaufen ist, etwa 10mal mit absolutem Alkohol ausgewaschen. — Das Ferment hält nämlich begierig etwas Wasser zurück, welches ihm durch Auswaschen mit 95procentigem Alkohol nicht entzogen werden kann. Nur vermöge dieses Wassergehalts ballt es sich zu grossen Flocken zusammen[1]) und zeigt auf dem Filter klebrige Beschaffenheit, so dass es sich schlecht von demselben loslöst. Wird dieses klebrige Präparat unter der Luftpumpe getrocknet, so giebt es eine braune, harte, hornartige Masse, die sich sehr schwer pulvern lässt, in Wasser nicht völlig löslich und unwirksam ist.

Das braune Pulver zeigt bis auf die Abwesenheit von Eiweiss vollständige Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit dem von Gunning beschriebenen und auch mit dem von Donath aus seiner nicht rein weissen Gallerte erhaltenen, sowie dem Berthelot'schen Präparat.

In welcher Weise das zurückgehaltene Wasser auf das Ferment wirkt, darüber lässt sich schwer Aufklärung geben. In seinen physi-

[1]) Bei Anwenden von zu starkem Alkohol oder einem zu grossen Alkohol-Ueberschusse zur Fällung geschieht dies nicht, der Niederschlag bleibt im Alkohol fein vertheilt wie die suspendirten Fettkörperchen der Milch und kann nur durch Zusatz von etwas Wasser während des Durchrührens zur Flockenbildung gebracht werden.

kalischen und physiologischen Eigenschaften weicht dieses braune Pulver vollständig ab von dem später erzielten weissen Präparat, in seiner chemischen Zusammensetzung dagegen ist es nicht wesentlich davon verschieden. Dass aber in der That nur dieses Wasser das Bräunen, den Uebergang in den unvollkommen löslichen und unwirksamen Zustand veanlasst, geht aus dem in unten stehender Anmerkung Gesagten, sowie daraus hervor, dass bei längerem Auswaschen mit absolutem (wasserentziehendem) Alkohol der Niederschlag noch auf dem Filter eine vollständig feinkörnige Beschaffenheit annimmt und nach dem Abpressen beim Trocknen unter der Luftpumpe schneeweiss und leicht zerreiblich wird. — Auf ein Moment glaube ich noch aufmerksam machen zu müssen, welches nicht unberücksichtigt bleiben darf, wenn man ein kräftig wirkendes Ferment erhalten will. Es müssen nämlich die Manipulationen vom Abpressen und Filtriren des ersten Hefepulverauszuges an möglichst ohne Unterbrechung vorgenommen, namentlich aber ein längeres Stehen der Niederschläge unter Alkohol vermieden werden.

Die auf diesem Wege erzielte Ausbeute von Invertin beträgt von 500 Gr. Hefe etwa 2 Gr. Mehr als 500 Gr. Hefe zu einer Darstellung zu nehmen, empfiehlt sich nicht, weil dadurch das rasche Arbeiten erschwert wird, und die Ausbeute dann nicht mehr im Verhältniss der angewandten Hefe wächst.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Invertins.

Nach vorstehend angegebenem Verfahren dargestellt, ist das Invertin ein weisses Pulver, welches in Wasser eine beim Schütteln schäumende, schwach gelbbräunliche, klare Lösung giebt. Die Lösung reagirt neutral und zeigt, mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht, keine Spur von Trübung, viel weniger Coagulation, ist also weder selbst ein Eiweisskörper, noch auch ist das Präparat mit solchen verunreinigt. Eine stark verdünnte Kupferlösung in Tropfen der mit etwas Natronlauge versetzten Invertinlösung zugefügt und gekocht, giebt keine violette Färbung. (Abwesenheit von Peptonen) Bleiessig bewirkt in einer Invertinlösung einen weissen, in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag; Kupferlösung einen geringen, in Säuren löslichen, Quecksilberoxydulsalzlösung einen weissen, in Essigsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag, Ferrocyankalium, Eisenchlorid keine Reaction. — Zur genaueren Prüfung, ob das Invertin Aehnlichkeiten mit den Eiweisskörpern zeigt, wurden etwa 0.8 Gr. desselben mit nicht zu concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler 5 Stunden lang gekocht, danach die Schwefelsäure zum grössten Theil mit Barytwasser, der Rest mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und eingedampft. Wäre das Ferment den Eiweisskörpern ähnlich, so müsste bei dieser Behandlung Leucin entstanden

sein. Es gelang mir aber nicht, in der zur derben Syrupconsistenz eingedampften Masse die charakteristischen Formen des Leucins unter dem Mikroskop aufzufinden.

Merkwürdigerweise ist man nicht im Stande, das Invertin von einem sehr grossen Aschengehalt zu befreien. Auch bei anderen Fermenten, z. B. dem Emulsin war Bull[1]) sowie Thomson und Richardson[2]) der grosse, von 22 bis 35 pCt. steigende Aschengehalt aufgefallen, und auch aus der Darstellungsweise des Emulsins von Schmidt[3]) sind die Momente nicht ersichtlich, welche eine Trennung des Ferments von den Aschenbeimengungen bewirkt haben könnten. Ein von Gorup-Besanez[4]) aus Wicken durch Alkoholfällung dargestelltes diastatisches Ferment enthält 7.6 pCt. Asche. Diese Aschenbestandtheile, obwohl sie unter Anderem Calcium- und Magnesiumphosphat enthalten, gehen in die wässerige Lösung des Ferments mit über und zeigen demnach ein Verhalten, als gehörten sie zur wesentlichen Zusammensetzung des Ferments als Ganzes, zum Invertinmolekül. Dennoch ist dies nicht der Fall; denn wenn auch mehrere gleiche Darstellungen des Invertins in demselben genau gleichen Aschengehalt ergeben haben, so wurde doch dieser Aschengehalt bei einem weiteren Präparat, welches drei Mal in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt worden war, fast um die Hälfte geringer gefunden. Es scheint daher, als ob durch noch öftere Wiederholung desselben Verfahrens es gelingen würde, das Ferment ganz von seiner Asche zu befreien, aber es hat dieser Weg seine Nachtheile, indem durch die vielfache Behandlung mit Alkohol die Wirksamkeit des Invertins bedeutend geschwächt wird. — Uebrigens stört dieser Aschengehalt den Einblick in die Zusammensetzung des eigentlichen Ferments nicht, da bei vorheriger Bestimmung der Asche und Abzug derselben von der zur Analyse verwandten Quantität Substanz die gefundenen Zahlen auch für die Berechnung der procentischen Zusammensetzung des aschenfreien Körpers verwendet werden können. Die Asche besteht nur aus den Phosphaten des Kaliums, Calciums und Magnesiums.

Die quantitativen Analysen lieferten folgende Resultate:

I. Analyse des braunen, in Wasser nur unvollkommen löslichen Pulvers, welches während des Versuchs, dasselbe unter der Luftpumpe zu trocknen, unwirksam geworden war.

1) 0.1942 Gr. Subst. gaben 0.0430 Gr. Asche = 22.1 pCt. Asche,
2) 0.3135 - - - 0.3825 - CO_2, 0.2025 Gr. H_2O,
3) 0.2571 - - - 0.0923 - Pt,
4) 0.8074 - - - 0.0261 - $BaSO_4$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 69, p. 145.
[2]) Ibid. 29, p. 180.
[3]) A. Schmidt, Inaug.-Diss. Tübingen, 1871.
[4]) Diese Ber. VIII, 1510.

Daraus ergiebt sich, auf aschenfreie Substanz berechnet, die Zusammensetzung:

C 42.6 pCt., H 9.1 pCt., N 6.5 pCt., S 0.56 pCt. flgl. O 41.24 pCt.

II. Analyse des weissen in Wasser vollkommen löslichen, energisch wirksamen Pulvers:

5) 0.4770 Gr. Subst. lieferten 0.1050 Gr. Asche = 22.01 pCt. Asche,
6) 0.2410 - - - 0.3057 - CO_2 0.1458 Gr. H_2O,
7) 0.1494 - - - 0.1864 - CO_2 0.0873 - H_2O,
8) 0.152 - - gaben 6.8 Cc. feuchten N 753 Mm. Bar. 21° C
9) 0.6010 - - - 22.5 Cc. feuchten N 765 Mm. Bar. 21° C.
10) 0.5770 Gr. einer Subst. mit 11.8 pCt. Asche gaben 0.0232 Gr. $BaSO_4$.

Hieraus erfolgt die Zusammensetzung des aschenfreien Invertins:

C { 44.2 pCt., 44.6 - H { 8.5 pCt., 8.3 - N { 6.4 pCt., 5.5 - S 0.63 pCt.

Mittlere Werthe C 43.9 pCt., H 8.4 pCt., N 6 pCt., S 0.63 pCt., flgl. O 41.17 pCt.

Bei dem äusserst geringen Schwefelgehalt stellt sich das Molekulargewicht des Ferments allerdings enorm hoch; nichtsdestoweniger müssen wir den Schwefel seines constanten Auftretens wegen als zum Molekül des Ferments gehörend annehmen, besonders auch, da er in einer Form in demselben enthalten ist, die ihn selbst bei energischem Kochen der Invertinlösung mit Natronlauge durch Nitroprussidnatrium und durch alkalische Bleioxydlösung nicht erkennen lässt. Beim Oxydiren der Substanz in schmelzendem Salpeter aber zeigt er sich als Schwefelsäure durch den Niederschlag mit Bariumsalzlösung.

Die dargelegten Eigenschaften des Invertins sowohl, als auch die ermittelte chemische Zusammensetzung, vor allen Dingen der geringe Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt, beweisen wohl zur Genüge, dass das Ferment den Albuminaten nicht zugerechnet werden darf.

Ich lasse hier, der Uebersicht halber, eine vergleichende Zusammenstellung von Analysen einiger Fermente und typischer Albuminate folgen:

	C	H	N	S	O
Pankreasferment (nach Hüfner, zweimal gereinigt aber mit Eiweiss-Reactionen, 7 pCt. Asche) . . .	43.5	6.73	14.0	0.88	—
Emulsin (nach Schmidt) . . .	48.76	7.13	14.16	1.25	28.70
Invertin (Aut. eiweissfrei und auf aschenfreie Subst. ber.)	43.9	8.4	6	0.63	41.17
Fibrin (nach Maly)	52.51	6.98	17.34	—	—
Legumin (n. Schmidt aus Erbsenmehl)	55.02	7.14	16.39	0.50	20.95

Wirksamkeit des Invertins.

Die Wirksamkeit des Ferments wurde in der Weise gemessen, dass n Cc. einer $\frac{1}{10}$ procentigen, frisch bereiteten Fermentlösung (n Mgr. Ferment einschliesslich der Asche) mit 100 Cc. einer Rohrzuckerlösung von bekanntem Gehalt, von der man sich zuvor überzeugt hatte, dass sie Fehling'sche Lösung völlig unverändert liess, zusammengebracht und die Mischung im Wasserbade einer Temperatur von 40° C. eine bestimmte Zeit lang ausgesetzt. Danach wurde der Fermentationsprocess durch anhaltendes Kochen abgebrochen, die Lösung nach dem Erkalten wieder auf 100 Cc. gebracht und darin der Invertzuckergehalt mit Fehling'scher Lösung in bekannter Weise ermittelt. Die Wirksamkeit ist abhängig von der Concentration der Rohrzuckerlösung; und zwar gaben in einer halben Stunde 0.005 Gr. Ferment mit 100 Cc. Rohrzuckerlösung von:

½	pCt.	Zuckergehalt	0.020	Gr.	Invertzucker
1	-	-	0.043	-	-
2.5	-	-	0.065	-	-
5	-	-	0.100	-	-
7.5	-	-	0.100	-	-
10	-	-	0.104	-	-
15	-	-	0.104	-	-
20	-	-	0.083	-	-

Man sieht daraus, dass mit Rücksicht auf die absoluten Quantitäten des gebildeten Invertzuckers die Lösungen von 5 bis 15 pCt. sich wesentlich gleich und am günstigsten verhalten; berechnet man aber, wie viel Invertzucker in den verschiedenen Lösungen aus der gleichen Gewichtsmenge Rohrzucker gebildet werden, so stellen sich die Lösungen desto günstiger, je verdünnter sie sind. Es werden nämlich von je 1 Gr. Rohrzucker invertirt in der Lösung von

½	pCt. Gehalt	0.04	Gr.	7.5	pCt. Gehalt	0.0133	Gr.
1	- -	0.04	-	10	- -	0.0104	-
2.5	- -	0.02	-	15	- -	0.007	-
5	- -	0.02	-	20	- -	0.004	-

Die Inversion schreitet ungefähr proportional der Quantität des angewandten Ferments fort. — Je 100 Cc. 5procentiger Rohrzuckerlösung gaben in ½ Stunde:

0.001	Gr. Invertin	0.03	Gr.	Invertzucker
0.0025	- -	0.05	-	-
0.005	- -	0.100	-	-

Die Quantität des unter sonst gleichen Verhältnissen invertirten Rohrzuckers ist bis zu einer bestimmten Maximalgrenze annähernd proportional der Zeit, während welcher das Ferment mit der Zuckerlösung in Berührung ist.

0.005 Gr. Invertin gaben mit 100 Cc. 5procentiger Rohrzuckerlösung in:

¼	Stunde	0.0625	Gr.	Inv.-Z.	2	Stunden	0.323	Gr.	Inv.-Z.
½	-	0.100	-	-	19	-	2.174	-	-
¾	-	0.128	-	-	36	-	3.520	-	-
1	-	0.166	-	-	48	-	3.800	-	-

Es ist wahrscheinlich, dass 3.800 Gr. Invertzucker schon nach etwa 39 Stunden gebildet waren, und dass damit die Fähigkeit der betreffenden Quantität Ferment, Invertzucker zu bilden, erschöpft ist.

Die Abweichungen der gefundenen Zahlen von den der genauen Proportionalität entsprechenden sind bei sonst gewissenhaftem Arbeiten wohl leicht erklärlich dadurch, dass in den Wasserbädern nicht während der ganzen Zeit constant das Optimum der Temperatur, 40° C., innegehalten sein mochte. Nach diesen Versuchen wäre 1 Mgr. Ferment im Maximum im Stande, 760 Mgr. Invertzucker zu bilden.

Für das Ferment, so lange es sich noch in der Hefe als solches befindet, werden sich die absoluten Zahlen vielleicht etwas günstiger stellen; immerhin aber behalten die gefundenen Werthe als relative ihre Gültigkeit und würden sich leicht umrechnen lassen, wenn es gelingt, genau zu ermitteln, wie viel Invertin in einer bestimmten Quantität Hefe wirklich enthalten ist, und wieviel Rohrzucker von einer bestimmten Menge Hefe oder lufttrockenen Hefepulvers invertirt wird.

Jedenfalls steht fest, dass das Invertin langsamer und schwächer als viele andere Fermente, vor Allem als das Emulsin wirkt.

Den Chemismus des Inversionsvorganges, besonders die Veränderungen, welche das Invertin selbst bei seiner Wirkung erleidet, möchte ich zu ermitteln, dahingestellt sein lassen.

Ich kann die Abhandlung nicht schliessen, ohne Hrn. Professor E. Salkowski für seine stets bereitwillige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, chem. Laborat. d. pathol. Inst. d. Univ., im März 1878.

---

119. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jahresperiode und Windrosen für das im Regen und Schnee niederfallende Wasserstoffhyperoxyd.

Im 7. Jahrgange dieser Berichte S. 1693 habe ich die Resultate mitgetheilt, welche sich aus viermonatlichen, regelmässigen Beobachtungen über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd in der Nähe von

Moskau ergeben haben, diese Beobachtungen habe ich dann nach demselben Programm und denselben Methoden, die ich in meiner ersten Mittheilung dargelegt habe fortgesetzt. Die regelmässigen Beobachtungen über die gewöhnlichen atmosphärischen Niederschläge dauerten mit Einschluss der früher auszüglich veröffentlichten im Ganzen ein Jahr, nämlich vom 1. Juli 1874 bis zum 30. Juni 1875.

Die Schlüsse, die ich aus den ersten Untersuchungen ziehen zu dürfen glaubte, haben sich in der Folge durchaus bestätigt. Ich kann mich daher in dem gegenwärtigen Bericht über die Ergebnisse der das ganze Jahr umfassenden Beobachtungen theilweis mit einem einfachen Hinweis auf meine frühere Mittheilung begnügen.

Ich habe während der genannten Jahresperiode allen Regen, Hagel, Graupeln und Schnee gesammelt und auf Wasserstoffhyperoxyd geprüft. Im Ganzen sind 215 Mal Regen und Hagel und 172 Mal Schnee und Graupeln untersucht, also überhaupt 387 Proben dieser Art gemacht. Unter diesen waren nur 93, nämlich 7 Regenproben und 86 Schneeproben, in welchen mit den beiden für das Wasserstoffhyperoxyd charakteristischen Reagentien, nämlich 1) Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol und 2) Guajak und Malzauszug, keine Reactionen erhalten wurden. In 4 Regenproben war dies, wie bereits früher erwähnt wurde, ohne Zweifel nur dadurch bedingt, dass die Prüfung erst 12 Stunden nach dem Fall mit ihnen angestellt werden konnte; von den übrigen drei waren zwei (im December) nach dichtem Nebel gefallen; im dritten (im Juni während eines starken Sturms gefallenen) war das jedenfalls vorhanden gewesene Hyperoxyd durch den reichlichen Staub zersetzt, den er aus der Luft mit niedergerissen hatte. Was die 86 Schneeproben betrifft, in denen die oben genannten Reagentien kein Wasserstoffhyperoxyd anzeigten, so gaben dieselben sämmtlich mit einem anderen, empfindlicheren Reagens, nämlich mit rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid noch eine, wenn auch mehr oder weniger schwache Reaction, so dass ich es für höchst wahrscheinlich halte, dass auch sie noch sehr geringe Mengen (ein Funfzigmilliontel bis ein Fünfundzwanzigmilliontel) von Wasserstoffhyperoxyd enthielten. Da dies jedoch nicht ausser allem Zweifel steht, indem Ammoniumnitrit, das in den atmosphärischen Niederschlägen vorkommen könnte, mit dem zuletzt genannten Reagens dieselbe Reaction giebt, wie Wasserstoffhyperoxyd, so habe ich den H_2O_2-Gehalt dieser 86 Schneeproben in meinem Beobachtungsjournal mit O notiren zu müssen geglaubt.

Was den Schnee und die Graupeln betrifft, in denen die zuerst genannten beiden Reagentien noch unzweifelhaft H_2O_2 anzeigten, so war in ihnen der Gehalt so gering, dass es nur in sehr wenigen Fällen möglich war eine quantitative Bestimmung nach der in meiner ersten Mittheilung beschriebenen, colorimetrischen Methode zu erzielen.

Eine annähernde Schätzung erreichte ich dadurch, dass ich die in den natürlichen Niederschlägen mit Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol erhaltenen Farbennuancen mit denjenigen verglich, die durch dasselbe Reagens und unter denselben Versuchsbedingungen mit künstlich bereiteten Lösungen erhalten wurden, welche im 1 Liter 0.04, 0.05, 0.06 und 0.07 Mgr. H_2O_2 enthielten.

Ich theile zwei Tabellen mit, aus denen ersichtlich ist, in welchen Beziehungen der Wasserstoffhyperoxydgehalt im Regen und Schnee sowohl zur Jahreszeit als auch zu der Windrichtung steht. Die Durchschnittswerthe für jeden Monat sind, wie früher, berechnet in zweierlei Weise, nämlich nach den beiden in meiner ersten Mittheilung S. 1699 gegebenen Formeln. Tab. A enthält die nach Formel (I) berechneten Mittel, Tab. B die sich vermittelst der Formel (II) ergebenden Durchschnittswerthe. Die letztere Tabelle giebt zugleich die absoluten Mengen sowohl von Wasserstoffhyperoxyd als auch von Wasser, die auf 1 □ Meter gefallen sind [1]).

---

[1]) Der Uebersichtlichkeit halber sind hier die Zahlenangaben für die ersten vier Monate, die bereits in meiner ersten Mittheilung enthalten sind, wiederholt. In einem Fall habe ich eine Aenderung eintreten lassen müssen. Für einen der im Juli 1874 gefallenen Regen ist nämlich in der früheren Tabelle die Windrichtung N E angegeben. Dieselbe wurde in der That kurz vor Beginn dieses Regens beobachtet. Indessen herrschte sowohl vorher als auch nach dem Regen SE, und letztere Windrichtung entspricht auch der an dem betreffenden Tage (17. Juli) über Europa beobachteten, allgemeinen Vertheilung des Luftdruckes, wie sich aus den von N. Hoffmeyer in Kopenhagen veröffentlichen „*Cartes synoptiques journalières*" ergiebt. Dementsprechend ist von mir die Aenderung vorgenommen; — das vortreffliche Werk Hoffmeyer's ist von mir überhaupt zur Controle meiner eigenen meteorologischen Beobachtungen benutzt, und die aus ihm ersichtlichen allgemeinen Zustände der Atmosphäre über Europa und dem westlichen Asien haben mich auch in einigen wenigen anderen Fällen bestimmt, Correctionen der von mir beobachteten Windrichtungen vorzunehmen, so dass die letzteren als von zufälligen localen Einflüssen befreit angesehen werden können.

Tabelle A.

In 1 Liter Wasser ist an Wasserstoffhyperoxyd gefallen in Milligrammen.

Bei:	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	Ohne Rücksicht auf Windrichtung
Im December 1874	—	0	0.027	0.029	0.039	0.026	0.030	0.015	0.025
(n=)		(5)	(3)	(16)	(5)	(12)	(4)	(3)	(48)
- Januar 1875	0.013	—	0.022	0.013	0.040	0.009	0.015	0.007	0.015
(n=)	(3)		(4)	(10)	(5)	(10)	(8)	(6)	(46)
- Februar 1875	0.050	—	—	0.014	0.040	0	0	0.040	0.021
(n=)	(1)			(6)	(1)	(1)	(1)	(2)	(12)
- März 1875	0	0	—	0.040	0.067	0.020	0.010	0.013	0.025
(n=)	(1)	(1)		(1)	(5)	(2)	(8)	(3)	(21)
- April 1875	—	0.060	0.060	—	0.057	0.043	0.037	0	0.038
(n=)		(1)	(2)		(3)	(3)	(12)	(3)	(24)
- Mai 1875	0.148	—	—	0.270	0.133	0.386	0.184	0.272	0.233
(n=)	(8)			(6)	(3)	(5)	(10)	(12)	(44)
- Juni 1875	0.080	—	—	0.420	0 850	0.393	0.377	0.207	0.353
(n=)	(1)			(1)	(1)	(9)	(16)	(7)	(35)
- Juli 1874	0.240	—	—	0.430	0.950	0.696	0.492	0.444	0.470
(n=)	(6)			(4)	(1)	(5)	(4)	(9)	(29)
- August 1874	0.110	—	0.160	0.335	—	0.321	0.225	0.223	0.252
(n=)	(2)		(2)	(2)		(12)	(16)	(3)	(37)
- September 1874 . . .	0.205	—	—	0.300	1.000	0.369	0.238	0.082	0.280
(n=)	(2)			(1)	(1)	(7)	(10)	(4)	(25)
- October 1874	0.053	—	0.088	0.121	0.500	0.135	0.098	0.050	0.113
(n=)	(3)		(4)	(8)	(1)	(2)	(6)	(2)	(26)
- November 1874	—	—	0.023	0.034	0.016	0.056	0.044	0.030	0.037
(n=)			(4)	(9)	(7)	(11)	(5)	(4)	(40)
- Schneehalbjahr	0.018	0.009	0.029	0 024	0.041	0.031	0.026	0.015	0.027
(n=)	(5)	(7)	(13)	(42)	(26)	(39)	(38)	(21)	(191)
- Regenhalbjahr.	0.159	—	0.112	0.259	0.529	0.392	0.264	0.265	0.283
(n=)	(22)		(6)	(22)	(7)	(40)	(62)	(37)	(196)
- ganzen Jahr	0.133	0.009	0.055	0.105	0.144	0 213	0.174	0.175	0.156
(n=)	(27)	(7)	(19)	(61)	(33)	(79)	(100)	(58)	(387)

Tabelle B. (1)

Bei:	N			NE			E			SE			S		
Ist gefallen:	auf 1 □M.		in 1 L.	auf 1 □M.		in 1 L.	auf 1 □M.		in 1 L.	auf 1 □M.		in 1 L.	auf 1 □M.		in 1 L.
	Wasser	H_2O_2	H_2O_2	Wasser	H_2O_2	H_2O_2	Wasser	H_2O_2	H_2O_2	Wasser	H_2O_2	H_2O_2	Wasser	H_2O_2	H_2O_2
	L.	Mg.	Mg.	L.	Mg.	Mg.	L.	Mg.	Mg.	L.	Mg.	Mg.	L.	Mg.	Mg.
Im December 1874 . [n=][1])	—	—	—	18.62	0	0 (5)	17.51	0.411	0.023 (3)	43.34	0.885	0.020 (16)	7.36	0.235	0.032 (5)
- Januar 1875 . . [n=]	1.67	0.035	0.021 (3)	—	—	—	6.20	0.086	0.014 (4)	14.29	0.289	0.020 (10)	3.48	0.156	0.045 (5)
- Februar 1875 . . [n=]	0.91	0.046	0.050 (1)	—	—	—	—	—	—	6.18	0.133	0.022 (6)	0.65	0.026	0.040 (1)
- März 1875 . . . [n=]	0.10	0	0 (1)	0.03	0	0 (1)	—	—	—	1.07	0.043	0.040 (1)	9.17	0.613	0.067 (5)
- April 1875 . . . [n=]	—	—	—	2.89	0.173	0.060 (1)	4.18	0.250	0.060 (2)	—	—	—	2.85	0.148	0.052 (3)
- Mai 1875 . . . . [n=]	6.99	0.806	0.115 (8)	—	—	—	—	—	—	14.64	3.128	0.214 (6)	6.80	1.037	0.153 (3)
- Juni 1875 . . . . [n=]	0.42	0.034	0.080 (1)	—	—	—	—	—	—	0.58	2.244	0.420 (1)	0.80	0.680	0.850 (1)
- Juli 1874 . . . . [n=]	8.26	4.254	0.515 (6)	—	—	—	—	—	—	18.81	6.445	0.343 (4)	0.28	0.266	0.950 (1)
- August 1874 . . [n=]	0.34	0.040	0.118 (2)	—	—	—	2.19	0.348	0.159 (2)	6.82	2.022	0.296 (2)	—	—	—
- September 1874 [n=]	10.32	0.836	0.081 (2)	—	—	—	—	—	—	0.20	0.060	0.300 (1)	0.54	0.540	1.000 (1)
- October 1874 . . [n=]	1.08	0.064	0.059 (3)	—	—	—	4.13	0.446	0.108 (4)	19.42	2.621	0.135 (8)	1.92	0.960	0.500 (1)
- November 1874 . [n=]	—	—	—	—	—	—	14.38	0.301	0.021 (4)	12.39	0.636	0.051 (9)	8.21	0.078	0.010 (7)
- Schneehalbjahr . [n=]	2.68	0.081	0.030 (5)	21.54	0.173	0.008 (7)	42.27	1.048	0.025 (13)	77.27	1.986	0.026 (42)	31.72	1.256	0.040 (26)
- Regenhalbjahr . [n=]	27.41	6.034	0.220 (22)	—	—	—	6.32	0.794	0.126 (6)	60.47	14.520	0.240 (22)	10.34	3.483	0.337 (7)
- ganzen Jahr . . [n=]	30.09	6.115	0.203 (27)	21.54	0.173	0.008 (7)	48.59	1.842	0.038 (19)	137.74	16.506	0.120 (64)	42.06	4.739	0.113 (33)

[1]) Die kleinen Ziffern, welche sich in Klammern unter den die Durchschnittsgehalte ausdrückenden Zahlen befinden, bezeichnen die Anzahl Beobachtungen, aus der die Mittel abgeleitet sind.

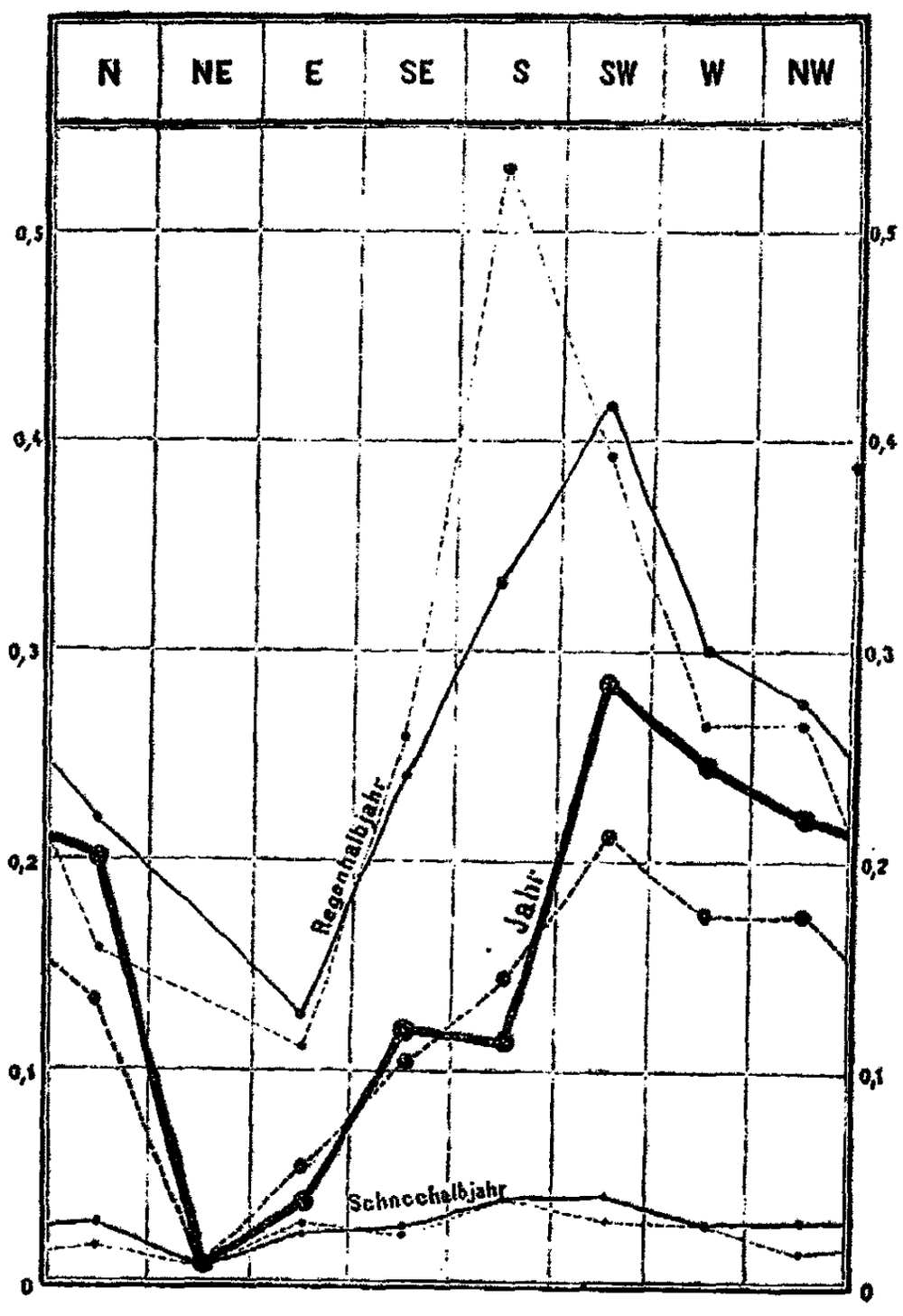
Tabelle B. (2)

Tabelle B. (2)

Bei:	SW			W			NW			Ohne Rücksicht auf Windrichtung		
Ist gefallen:	auf 1 □M.		in 1 L.	auf 1 □M.		in 1 L.	auf 1 □M.		in 1 L.	auf 1 □M.		in 1 L.
	Wasser	H_2O_2	H_2O_2	Wasser	H_2O_2	H_2O_2	Wasser	H_2O_2	H_2O_2	Wasser	H_2O_2	H_2O_2
	L.	Mg.	Mg.	L.	Mg.	Mg.	L.	Mg.	Mg.	L.	Mg.	Mg.
Im December 1874 . . . . [n=]	15.12	0.608	0.040 (12)	2.94	0.101	0.034 (4)	4.68	0.201	0.043 (3)	109.57	2.441	0.022 (48)
- Januar 1875 . . . . . [n=]	6.80	0 248	0.036 (10)	3.33	0.071	0.021 (8)	9.01	0.228	0.025 (6)	44.78	1.113	0.025 (46)
- Februar 1875 . . . . . [n=]	0.19	0	0 (1)	0.73	0	0 (1)	1.17	0.047	0.040 (2)	9.83	0.252	0.026 (12)
- März 1875 . . . . . [n=]	0.59	0.021	0.036 (2)	5.83	0.175	0.030 (8)	1.80	0.052	0.029 (3)	18.59	0.904	0.049 (21)
- April 1875 . . . . . [n=]	2.56	0.111	0.043 (3)	8.79	0.177	0.020 (12)	1.50	0	0 (3)	22.77	0.859	0.038 (24)
- Mai 1875 . . . . . [n=]	13.97	4.610	0.330 (5)	6.52	1.651	0.253 (10)	24.04	6.925	0.289 (12)	72.96	18.157	0.249 (44)
- Juni 1875 . . . . . [n=]	12.76	4.993	0.391 (9)	22.63	11.173	0.494 (16)	15.27	4.052	0.265 (7)	52.46	21.176	0.404 (35)
- Juli 1874 . . . . . [n=]	12.37	8.198	0.663 (5)	3.22	2.654	0.824 (4)	11.04	5.127	0.464 (9)	53.98	26.994	0.499 (29)
- August 1874 . . . . . [n=]	14.32	5.217	0.364 (12)	66.58	13.537	0.204 (16)	6.61	2.060	0.312 (3)	96.86	23.224	0.240 (37)
- September 1874 . . . [n=]	3.23	1.102	0.341 (7)	8.13	3.827	0.471 (10)	14.22	1.367	0.096 (4)	36.64	7.732	0.211 (25)
- October 1874 . . . . . [n=]	2.26	0.441	0.195 (2)	3.75	0.389	0.104 (6)	0.95	0.043	0.045 (2)	33.51	4.964	0.148 (26)
- November 1874 . . . [n=]	7.02	0.347	0.049 (11)	5.25	0.235	0.045 (5)	0.70	0.027	0.039 (4)	47.95	1.624	0.034 (40)
- Schneehalbjahr . . . . [n=]	32.28	1.335	0.041 (39)	26.87	0.759	0.028 (38)	18.86	0.555	0.029 (21)	253.49	7.193	0.028 (191)
- Regenhalbjahr . . . . [n=]	58.91	24.561	0.417 (40)	110.83	33.231	0.300 (62)	72.13	19.574	0.275 (37)	346.41	102.197	0.295 (196)
- ganzen Jahr . . . . . [n=]	91.19	25.896	0.284 (79)	137.70	33.990	0.245 (100)	90.99	20.129	0.221 (58)	599.90	109.390	0.182 (387)

In der graphischen Darstellung Fig. I gebe ich die aus den zwölfmonatlichen Beobachtungen für die verschiedenen Windrichtungen sich ergebenden Mittelwerthe, sowohl die nach der Formel (I) [die punktirten Linien] als auch die nach Formel (II) [die vollen Linien] berechneten. Ausser den sich auf die ganze Jahresperiode beziehenden Curven, sind auch halbjährige eingetragen. Die oberen beziehen sich auf die 6 Regenmonate (Mai bis October), die unteren auf die 6 Schneemonate (November bis April).

Fig. I.



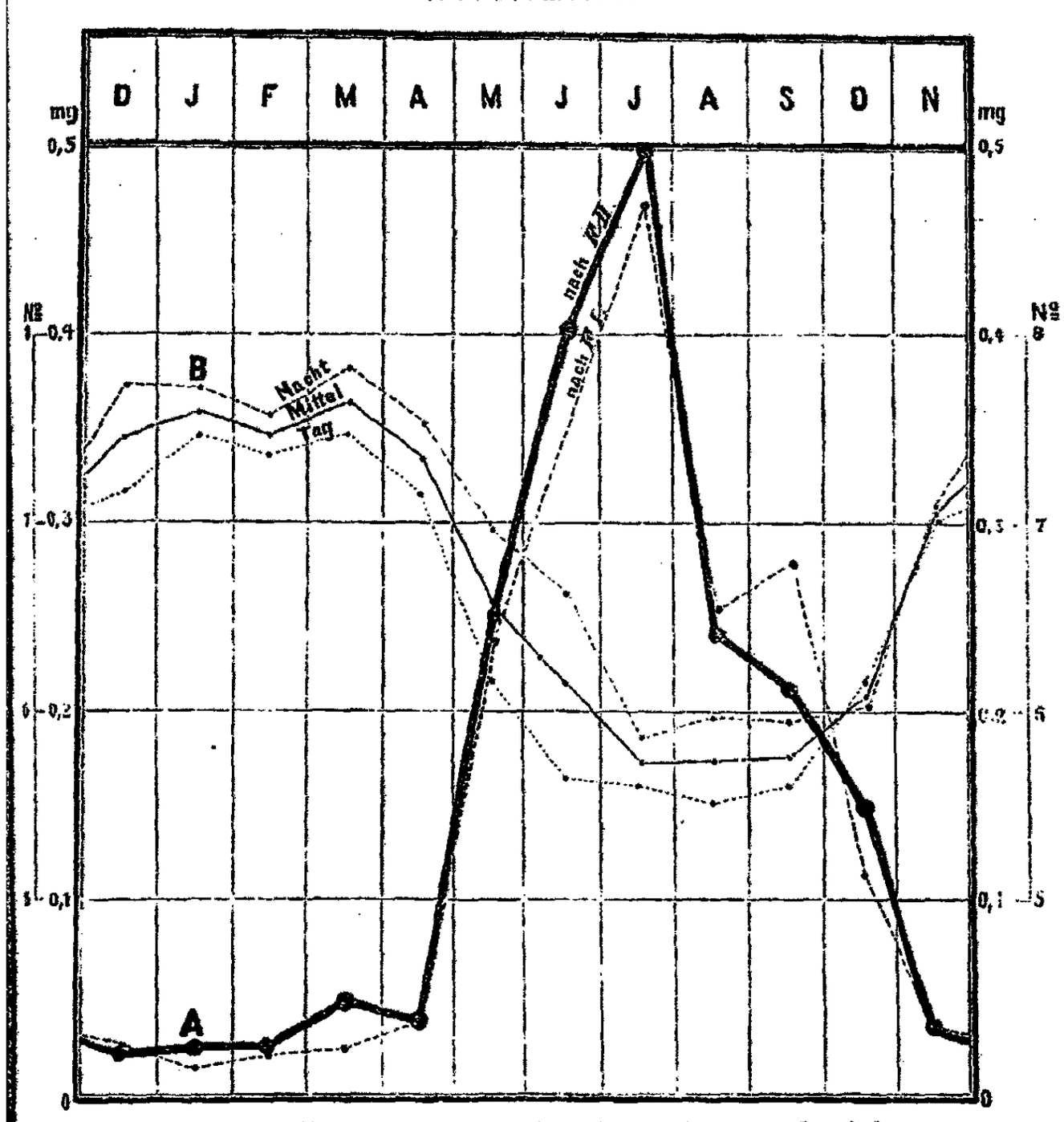
Milligramme Wasserstoffhyperoxyd in 1 Liter Regen- oder Schnee-Wasser.

Die Jahresperiode ist aus der graphischen Darstellung Fig. II ersichtlich. In dieselbe sind ausser den monatlichen Durchschnitts-

gehalten des Regens und Schnees an Wasserstoffhyperoxyd auch die gleichzeitigen Beobachtungen mit dem Ozonometer Schönbein's eingetragen. Auf letztere komme ich in einer späteren Mittheilung zurück.

Fig. II.

Monatsmittel.



A. Milligramme Wasserstoffhyperoxyd in 1 Liter Regen- oder Schneewasser.
B. Mittel aus den beobachteten Nummern des Schönbein'schen Ozonometers.

Die Tabellen und graphischen Darstellungen bestätigen zunächst meinen früheren Schluss betreffend die Beziehungen der Windrichtung zu den im Regen und Schnee niederfallenden Mengen Wasserstoffhyperoxyd. Sie zeigen, dass die mit dem zur vollen Herrschaft gelangten Aequatorialstrom kommenden atmosphärischen Niederschläge im Allgemeinen reicher an Wasserstoffhyperoxyd sind, als diejenigen, welche zur Zeit des Conflictes des Aequatorialstroms mit dem Polar-

strom fallen, und dass die während der Herrschaft des Polarstromes vorkommenden Niederschläge die relativ geringste Menge Wasserstoff enthalten.

Auf Grund der neueren Untersuchungen über die Abhängigkeit der Luftströmung von der Vertheilung des Luftdrucks wird das eben bezeichnete Verhältniss besser in folgender Weise formulirt: Aus meinen einjährigen Beobachtungen ergiebt sich, dass wenn das barometrische Minimum, welches auf den Zustand des Wetters in Moskau Einfluss ausübte, sich nördlich von der Breite befand, unter welcher Moskau liegt, so enthielt der dann niedergefallene Regen und Schnee im Allgemeinen mehr Wasserstoffhyperoxyd, als in dem Fall, dass dieses Minimum sich südlich von der genannten Breite befand; und, bei übrigens gleichen Bedingungen bezüglich der Jahreszeit, war die Menge Wasserstoffhyperoxyd im Regen und Schnee im Allgemeinen desto grösser, je näher auf der Nordseite das barometrische Minimum sich dem Meridian befand, unter dem Moskau liegt, und umgekehrt desto geringer, je näher es demselben Meridiane auf der Südseite lag.

Was die Jahresperiode betrifft, so fällt das Minimum auf die Wintermonate, auf December (nach Form. II) oder auf Januar (nach Form. I). Von da an steigt die Menge Wasserstoffhyperoxyd sehr langsam bis zum April, weiterhin aber sehr stark durch Mai und Juni bis Juli; auf letzteren Monat fällt das Maximum. Vom Juli an, durch den August, September und October, vermindert sich die Menge Hyperoxyd wiederum sehr schnell bis zum November, um von da an langsam zu dem Minimum (im December oder Januar) zurückzukehren.

Bei einer Betrachtung der Jahrescurve in Fig. II springt in die Augen, dass die Niederschläge der kalten Monate, also die vorzugsweise in fester Form fallenden, sehr viel ärmer an Hyperoxyd sind, als diejenigen der warmen. Man könnte meinen, das Bedingende hierfür sei der Aggregatzustand; allein der Hagel des Sommers ist verhältnissmässig reich, und darum wird man nicht umhin können den Haupteinfluss auf diese Erscheinung der Jahreszeit zuzuschreiben [1]). Andererseits hat der Aggregatzustand jedoch auch seinen Antheil daran, nämlich insofern, als das flüssige Wasser im Stande ist einen grossen Theil des Wasserstoffhyperoxyds aufzulösen, welches dampfförmig in den Luftschichten enthalten ist, die von ihm während des Niederfallens passirt werden. Der feste Niederschlag hat diese Gelegenheit, sich auf seinem Wege zur Erde mit Hyperoxyd zu bereichern ent-

[1]) Vgl. auch (diese Berichte VII, 1706) meine Bemerkung über das Gefrieren von Wasserstoffhyperoxydlösungen.

weder überhaupt nicht, oder hat dieselbe doch nur in geringem Grade. Beläge für die Richtigkeit des eben Gesagten findet man zunächst in der Thatsache, dass, wie schon früher erwähnt wurde, der Gehalt der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf unmittelbar nach einem Regen ausnahmslos weit geringer ist, als vor demselben, ferner, dass der Hagel, obgleich an Hyperoxyd weit reicher als Schnee, doch ärmer als Regen unter sonst gleichen Umständen zu sein pflegt, während andererseits ein im Winter vorkommender Regen mehr Hyperoxyd aufweist, als, unter übrigens ähnlichen Umständen, ein Schnee.

H. Struve[1]) sprach im Jahre 1869 auf Grund einiger Beobachtungen in Tiflis die Vermuthung aus, dass der Schnee im Allgemeinen mehr Wasserstoffhyperoxyd enthalte als der Regen. Dies hat sich, wie man sieht, für die Umgegend von Moskau nicht bestätigt.

Betreffs der Beziehungen des Wasserstoffhyperoxydgehalts im Regen zu der Art des letzteren, zu der Tageszeit, zu welcher er fällt, sowie zu dem allgemeinen Zustande der Atmosphäre, kann ich mich hier begnügen auf meine erste Mittheilung hinzuweisen. Alles dort in dieser Hinsicht Gesagte hat sich im späteren Verlauf meiner Untersuchung bestätigt, ebenso meine damaligen Bemerkungen über das Verhältniss der Gewitterregen zu den gewöhnlichen. Ich will hier aber auch noch darauf aufmerksam machen, dass die Jahrescurven der Luftelectricität und des Wasserstoffhyperoxydgehalts im Regen und Schnee im entgegengesetzten Sinne laufen, eine Thatsache, welche der Theorie Schönbein's und Meissner's bezüglich der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds (neben Ozon) nicht günstig ist.

In Bezug auf den Schnee wäre noch nachzutragen, dass, wie beim Regen die Grösse der Tropfen, so hier die Grösse und auch die Gestalt der Flocken häufig einen Zusammenhang mit dem Hyperoxydgehalt erkennen lassen. Die wolligen, grossen Flocken der dichten Schneefälle sind meistens reicher als die feinen Krystallschüppchen des Frostrauchs.

Die Gesammtmenge Wasserstoffhyperoxyd, die während des ganzen Jahres zum Erdboden gelangt ist, beträgt meinen Bestimmungen zufolge nur 109.4 Mgr. auf 1 □ Meter (in 599.9 Liter Wasser) oder 1.094 Kilogr. H_2O_2 auf 1 ha; in Wirklichkeit wird sie jedoch etwas grösser gewesen sein.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, im Februar 1878.

Nachschrift. In der kürzlich in meine Hände gelangten No. 948 der Chemical News (Vol. 37, S. 35) vom 25. Januar 1878 findet sich eine kurze Notiz von S. Kern, der in den Sommern 1876 und 1877 in einem Dorfe an der Newa, 12 Werst oberhalb St. Petersburgs,

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 320.

gleichfalls Beobachtungen über den Wasserstoffhyperoxydgehalt des Regens angestellt hat. Die quantitativen Bestimmungen sind von ihm nach meiner colorimetrischen Methode gemacht. Er theilt Windrosen für die Monate Juni, Juli, August und September des Jahres 1877 mit. Vergleicht man die von ihm gegebenen Zahlen mit den meinigen für dieselben Monate, so ergiebt sich eine ziemlich befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungsresultaten von beiden Orten. Kern zieht selbst aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass die Polarwinde an Wasserstoffhyperoxyd ärmere Niederschläge bringen, als die Aequatorialwinde. Seine Zahlen bestätigen im Allgemeinen auch meinen Schluss bezüglich der Jahresperiode, wenigstens für die genannten 4 Monate. Aus seinen Zahlen berechnet sich als Mittel sämmtlicher viermonatlicher Beobachtungen 0.36 Mgr. H_2O_2 im Liter Regen, während ich beziehungsweise 0.33 Mgr. H_2O_2 im Liter fand. Hiernach verstehe ich nicht, aus welchem Grunde in der Mittheilung Kern's gesagt ist: „*The author* (Kern) *indeed found a difference between the occurrence of* H_2O_2 *in rains of St. Petersburg and Moscow.*" Wenn ein Unterschied zwischen den Beobachtungen Kern's und den meinigen besteht, so ist derselbe — wenigstens im Hinblick auf die von Kern mitgetheilten Zahlen — nicht in's Gewicht fallend.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, 20. Febr./4. März 1878.

---

120. A. Bernthsen u. H. Klinger: Ueber Sulfinverbindungen des Thioharnstoffs.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

Verbindungen von Alkylhaloiden mit Thioharnstoff hat bereits Claus[1]) vor einigen Jahren dargestellt und als leicht zersetzliche Substanzen charakterisirt, die selbst durch schwache Basen unter Bildung von z. B. Schwefelcyanäthyl resp. Aethylmercaptan zerlegt werden. Auch andere Thiamide, z. B. das Phenylacetothiamid vereinigen sich nach noch nicht veröffentlichten Versuchen des Einen von uns[2]) mit Bromäthyl und mit Jodäthyl; es entstehen so Verbindungen, deren Haloid durch Chlorsilber gegen Chlor ausgetauscht werden kann und die mit Platinchlorid gut krystallisirende Platinsalze von z. B. der empirischen Zusammensetzung $[C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CSNH_2, CH_3Cl]PtCl_4$ liefern.

Ueber die Constitution derartiger Additionsprodukte ist man bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Einerseits kann man in der

---

[1]) Diese Berichte VII, 236; VIII, 40; Ann. d. Chem. 179, 146. Vgl. E. Rimbach, Inaug.-Diss., Freiburg 1876.

[2]) Die bezüglichen Thatsachen sind in einer Ende vorigen Jahres der Redaction der Liebig'schen Annalen zugesandten Abhandlung mitgetheilt. A. B.

Eigenschaft des Stickstoffatoms die Ursache des Vereinigungsvermögens erblicken und diese Körper als Ammoniumverbindungen von $R-CSNH_2$ oder als jodwasserstoffsaure Salze $RCSNHR'$, HJ auffassen; andrerseits darf man jene Ursache in dem Verhalten des Schwefels suchen und die betreffenden Substanzen als Angehörige einer neuen Art von Sulfinverbindungen betrachten. Letztere sind seither nur aus Alkylsulfiden und Alkylhaloiden dargestellt worden [1]); in wie weit dem Schwefel die Fähigkeit, Haloidäther der Alkohole zu fesseln, auch in anderen Verbindungen zukommt, hat man bis jetzt noch nicht untersucht.

Durch diese verschiedenen Betrachtungen gleichzeitig veranlasst, die Reaction zwischen Thioharnstoff und Alkylhaloiden aufs Neue zu studiren, haben wir die Bearbeitung dieses Themas gemeinschaftlich unternommen.

Jodmethyl und Thioharnstoff vereinigen sich schon bei längerem Stehen in der Kälte leicht und vollständig mit einander. Das entstehende Produkt besitzt, wie die Analyse zeigt, die Zusammensetzung $CSN_2H_4CH_3J$ und bildet bei 117° schmelzende Prismen, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen. Beim Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit Chlorsilber wird das Jod durch Chlor substituirt und die filtrirte Lösung liefert nach dem Versetzen mit Platinchlorid eine sehr schöne Krystallisation eines Platinsalzes, welches in verwachsenen, kleinen Prismen anschliesst und nach mehrfacher Analyse die Zusammensetzung $[CSN_2H_4CH_3Cl]_2PtCl_4 + H_2O$ besitzt. Es verwittert schon an der Luft und verliert sein Krystallwasser bei 110° vollständig.

Das beschriebene Jodid ist von dem jodwasserstoffsauren Methylthioharnstoff $CS.NH_2.NHCH_3$, HJ, der von uns zum Vergleich dargestellt wurde, verschieden. Letzterer, eine in Wasser und Alkohol sehr lösliche, an der Luft zerfliessende, grossblättrig krystallisirende Verbindung, die schon unter 100° schmilzt, liefert beim Behandeln mit AgCl und dann $PtCl_4$ ein von dem beschriebenen verschiedenes, in centrisch gruppirten, gebogenen und verästelten Nadeln krystallisirendes Platinsalz. Er giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelblich weisse, äusserst voluminöse Fällung, die ausser Jodsilber eine Silberverbindung des Methylthioharnstoffs enthält, während aus der Lösung des Jodmethylthioharnstoffs bei gleicher Behandlung nur Jodsilber ausgeschieden wird. Besonders charakteristisch und völlig verschieden ist das Verhalten der isomeren Verbindungen gegen feuchtes Silberoxyd. Während das Jodid des Methylthioharnstoffs von jenem sofort unter Schwärzung entschwefelt wird, und ohne dass zunächst eine basische Reaction bemerkbar wird (es bildet sich Methylcyana-

[1]) Vgl. diese Berichte X, 1880.

mid) wird aus dem Jodmethylthioharnstoff nur das Jod unter Bildung von Jodsilber abgeschieden und es entsteht eine starke Base, die Lakmuspapier energisch blau färbt, mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge liefert, und welche wahrscheinlich die empirische Formel $CSN_2H_4CH_3OH$ besitzt. Auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur frisch bereiteten wässerigen Lösung entsteht ein mit dem oben beschriebenen identisches Platinsalz. Beim Verdunsten der Lösung der Base unter dem Exsiccator erhält man schöne Krystalle, die indessen nach einiger Zeit keine basische Reaction mehr zeigen und sich nun in Wasser schwer lösen. Beim Schütteln mit Quecksilberoxyd wird der Jodmethylthioharnstoff schon in der Kälte unter weiter gehender Einwirkung angegriffen; unter Freiwerden von Wärme scheidet sich eine gelblichweisse, flockige, in Alkohol und Salzsäure fast unlösliche Substanz ab, welche beim Erhitzen für sich ausser HgJ_2 Schwefelmethyl — an seinem Verhalten gegen Jodmethyl erkannt — liefert. Die Flüssigkeit besitzt zu Anfang der Einwirkung stark basische Reaction, die sie jedoch bald verliert; wird sie von den unlöslichen Verbindungen abfiltrirt und eingedampft, so erhält man relativ reichliche Mengen von Cyanamid resp. Dicyandiamid (ersteres wurde durch seine Silber-, Kupfer- und Bleiverbindung und durch Ueberführung in Dicyandiamid, letzteres durch seinen Schmelzpunkt (206° — 207°) und das charakteristische Argentonitrat nachgewiesen). — Jod und Schwefel sind also, letzterer an Methyl gebunden, durch HgO dem Jodmethylthioharnstoff völlig entzogen worden.

Der von Claus auf andere Weise schon dargestellte Jodäthylthioharnstoff wurde von uns durch Erhitzen der Componenten auf 100° leicht erhalten und zeigt im Ganzen ähnliche Reactionen, wie die Methylverbindung. Das durch Schütteln seiner Lösung mit AgCl und nachherigem Zusatz von $PtCl_4$ in anscheinend rhombischen Tafeln zunächst auskrystallisirende Platinsalz besitzt nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $(CSN_2H_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4$; daneben scheinen aber, was auch schon bei der Methylverbindung beobachtet wurde, noch andere, löslichere Platinverbindungen zu entstehen, die noch nicht untersucht wurden. Durch feuchtes Silberoxyd erhält man auch hier eine starke alkalisch reagirende Lösung der freien Base; auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid scheiden sich aus dieser Lösung anscheinend rhombischen Tafeln eines Platinsalzes aus, welches offenbar identisch mit dem oben beschriebenen ist.

Doch geht in diesem Fall die Umsetzung sehr leicht weiter und die Flüssigkeit enthält aldann Dicyandiamid (Schmelzpunkt 206 bis 207°). Rothes Quecksilberoxyd liefert, wie beim Jodmethylthioharnstoff unter starker Einwirkung und vorübergehendem Auftreten alkalischer Reaction eine Jodquecksilber-Schwefeläthyl-Verbindung, die bei der Destillation Schwefeläthyl giebt (erkannt durch die $HgCl_2$-

und die $PtCl_4$-Verbindung, sowie durch das Verhalten zu Jodäthyl); aus dem Filtrat, einer Lösung von Cyanamid, wurde durch Eindampfen mit wenigen Tropfen Ammoniak Dicyandiamid erhalten (Schmelzpunkt 206°).

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzen sich die beschriebenen Additionsprodukte, jedoch nicht unter Freiwerden der Haloidalkyle, sondern unter Bildung von Blausäure, einer sehr geringen Menge schwefelhaltiger Flüssigkeit und eines Rückstandes, der durch kaltes Wasser sich in eine gelbe, schwerlösliche, anscheinend amorphe Substanz, und in eine sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung zerlegen lässt, welch letztere, bei 250° noch nicht geschmolzen, durch Erhitzen in die amorphe Substanz überzugehen scheint.

Durch die Ergebnisse der Reaction zwischen den oben besprochenen Thioharnstoffverbindungen und Quecksilberoxyd, vorzüglich durch deren Abweichung von den Resultaten, die Hofmann bei der Entschweflung der entsprechenden Carbothiamide[1]) erhielt, wird es für uns wahrscheinlich, dass diesen Additionsprodukten eine den Sulfinbasen analoge Constitution zukommt. Von den beiden hauptsächlich in Betracht zu ziehenden Formeln — die bereits Claus aufgestellt hat[2])

$$\text{I.}\ \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C=S-C_2H_5 \quad J \qquad \text{und II.}\ \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C-S-C_2H_5 \quad J$$

wird man vielleicht die erstere wegen der Analogie mit den bekannten Sulfinbasen bevorzugen, darf jedoch nicht ausser Acht lassen, dass die sämmtlichen bekannten Reactionen dieser Körper ebenso gut durch die zweite Formel wie durch die erste erklärt werden können.

---

121. Ad. Claus u. Fr. Calliess: Cyankalium und Dibrombernsteinsäure-Aether.

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 27. Februar.)

In Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Cyankalium auf organische Halogenverbindungen haben wir die Reaction von Cyankalium auf Dichlorbernsteinsäure-Aether in weingeistiger Lösung studirt. Das Resultat unserer Versuche entspricht insofern vollkommen unseren Erwartungen, als, analog der gleichen Reaction des Chlormaleïnsäure-Aethers, als Endprodukt der Reactionsmasse nach ihrer Verseifung mit Kalihydrat oder Salzsäure Bernsteinsäure erhalten wird. — Ist es uns somit gelungen, für die in letzter Instanz reducirende Wirkung des Cyankaliums

[1]) Diese Berichte II, 600.
[2]) Ebendaselbst VIII, 44.

einen weiteren Beleg zu liefern, so waren wir leider nicht so glücklich, die die ganze Umsetzung erklärenden intermediären Produkte — Dicyanbernsteinsäure und die von ihr derivirende vierbasische Säure — in reiner Form isoliren oder wenigstens sicherer als indirect nachweisen zu können. — Wir hatten gehofft, in ähnlicher Weise, wie mir und Wasowicz früher die Fixirung des cyancrotensauren Kali's [1]) gelungen ist, auch reines dicyanbernsteinsaures Kali darstellen zu können, allein das trifft nicht zu, da Alkohol aus der Reactionsmasse Nichts auszieht, das vermuthete Salz also in Alkohol unlöslich zu sein scheint. Ebensowenig ist es möglich, aus dem eingedampften Umsetzungsrückstand durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten der letzteren ätherischen Lösung ein reines Produkt zu erhalten. Es lassen unsere mit grossen Mengen Substanz und unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Versuche allerdings keinen Zweifel, dass genau wie bei der analogen Behandlung des cyancrotonsauren Kali's in die ätherische Lösung eine cyanirte Verbindung (Dicyanbernsteinsäure in diesem Fall) geht, die nach dem Eindunsten schnell durch Umsetzung mit Wasser in saueres Ammoniaksalz verwandelt wird. Aber dabei tritt immer auch zugleich Kohlensäureentwicklung ein unter Bildung von bernsteinsaurem Ammoniak. — Man erhält also stets ein Gemenge dieses Salzes mit dem gesuchten Ammoniaksalz der vierbasischen Säure und mit unveränderter Dicyanbernsteinsäure (das beweisen sowohl die ausgeführten Analysen, wie der Umstand, dass nur noch ein Theil des aus der ätherischen Lösung gebliebenen Rückstandes in Aether löslich ist); und von einem Reinigen einer der beiden letzteren Substanzen kann gar keine Rede sein, da bei allen darauf zielenden Versuchen die Zersetzung unter Kohlensäureabscheidung weiter geht, und schliesslich nur bernsteinsaures Salz resp. Bernsteinsäure resultirt.

---

122. Ad. Claus u. Reinh. Weiss: Cyankalium und Dichloressigäther

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 27. Februar.)

Zur Bestätigung der früher von mir aus einer Reihe von Erfahrungen abgeleiteten Gesetzmässigkeit, nach der es nicht gelingt, zwei oder mehr Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom zu binden, nach der also solche organische halogenisirte Verbindungen, in denen mehrere Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom an-

[1]) Liebig's Ann. 191, 70.

gelagert sind der einfachen Umsetzung ihrer Halogenatome gegen Cyan nicht fähig sind, musste es von besonderer Leichtigkeit erscheinen, das Verhalten des Dichloressigäthers gegen Cyankalium zu studiren, namentlich um den durch Amato's Mittheilung aus dem Jahre 1872 [1]) gebotenen Widerspruch zu lösen. — Unsere Untersuchungen, die mit vollkommen reinen, nach der vortrefflichen Methode Wallach's aus Chloralhydrat dargestelltem Dichloressigäther und zwar unter Verwendung von drei [2]) Mol. reinen, aus Blausäure dargestellten Cyankaliums auf ein Mol. Aether ausgeführt wurden, haben ein den Angaben Amato's was die Entstehung einer Dicyanessigsäure oder eines von ihr derivirenden Diamids anbetrifft, absolut entgegengesetztes Resultat ergeben. Erhitzt man die weingeistige Lösung der beiden Substanzen auf die Temperatur des Wasserbades, so entwickelt sich unter Eintreten einer tiefbraunen Färbung Blausäure, bei länger fortgesetztem Kochen kohlensaures Ammoniak, das man, wenn 8—10 Stunden lang forterhitzt wird, in nicht unbeträchtlichen Mengen in dem dem Reactionsgefäss aufgesetzten Kühlrohr angesammelt findet. In keinem Falle, einerlei ob das Kochen noch so lange fortgesetzt war, konnten wir aus dem Reactionsprodukt nach Verjagen des Alkohols durch Ausziehen mit Aether eine der von Amato beschriebenen ähnliche Substanz erhalten. Es löst sich überhaupt beim Ausschütteln mit Aether so gut wie Nichts auf und wir können uns Amato's Angaben nur durch die Annahme erklären, dass seine Ingredientien (das Eine oder das Andere, oder Beide) nicht rein waren. Nach unsern Erfahrungen besteht unzweifelhaft die Einwirkung des Cyankaliums auf den Aether in weingeistiger Lösung zunächst nur in einer Verseifung desselben zum Kalisalz unter Entwicklung von Blausäure. Bei längerm Kochen erfolgt dann eine tiefergehende, complicirte Zersetzung des Cyankaliums unter Bildung schwarzer Produkte, unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak u. s. w., wobei entstandenes kohlensaures Kali die Zerlegung der Dichloressigsäure zu Oxalsäure und Essigsäure bewirkt. Dichloressigsaures Kali konnten wir in allen Fällen, auch wenn sehr lange gekocht war, immer aus der eingedampften Reactionsmasse mit absol. Alkohol ausziehen Die Menge der gebildeten Oxalsäure ergab sich von der Dauer des Erhitzens abhängig, sie war um so grösser, je länger gekocht war. Sehr schnell erfolgt die Zersetzung des anfangs gebildeten dichloressigsauren Kalis in Oxalsäure und Essigsäure, wenn man die weingeistige Lösung von

[1]) Lieb. Ann. 162, 389.

[2]) Den früher gemachten Erfahrungen gemäss, dass in alkoholisch wässriger Lösung solche Aether stets unter Blausäureentwicklung in Kalisalze verwandelt werden.

3 Cyankalium und 1 Dichloressigäther im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Beim Zersetzen der nach nicht zu langem Kochen erhaltenen Reactionsmasse mit Kalilauge entsteht ebenfalls wesentlich Oxalsäure und Essigsäure[1]). Die Frage, ob nicht auch, wenigsten in geringer Menge, Glycolsäure gebildet wird, möchten wir vor der Hand noch nicht absolut verneinen. Die Entstehung einer Dicyanessigsäure aber ist nach unseren Versuchen, die demnächst in Lieb. Ann. ausführlich beschrieben werden, entschieden ausgeschlossen.

---

123. Ad. Claus: Zur Bildung des Dichloressigäthers aus Chloral.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Mit meinen schon seit längerer Zeit fortgesetzten Untersuchungen über die Einführung von Cyangruppen für Halogenatome in organische Moleküle in directem Zusammenhang steht die vor einigen Jahren von Wallach gemachte interessante Entdeckung der Bildung von Dichloressigsäure resp. deren Aether aus Chloral beim Behandeln des letzteren mit Cyankalium — die in neuester Zeit an diesen Process geknüpfte Discussion hat mich selbstverständlich nicht wenig interessirt; und wenn ich mich mit einigen Worten an derselben betheilige und meine mit Wallach's (diese Ber. X, 2120) Interpretation nicht in allen Punkten übereinstimmende Ansicht hier kurz entwickle, so geschieht das wesentlich, um den Zusammenhang der verschiedenen Wirkungsarten des Cyankaliums beim Reagiren auf verschiedene organische Halogenverbindungen zu betonen und im Auge zu behalten. — Der im Allgemeinen nicht geringen Neigung des Cyankaliums, gegen organisch-gebundene Halogenatome, unter Bildung von Halogenkalium-Verbindungen seine Cyangruppe auszutauschen, tritt, wie ich aus meinen Untersuchungen folgern zu müssen glaube, die Abneigung oder die Unfähigkeit der Cyangruppe entgegen, sich an solche Kohlenstoffatome anzulagern, die sich in bestimmten anderweitigen Bindungen befinden. — Ist das Letztere bei dem das umzusetzende Halogenatom führenden Kohlenstoffatom der Fall, und ist das ganze Molekül keiner einfachen, die Bedingungen verändernden Umsetzung fähig, so erfolgt zunächst gar keine Einwirkung des Cyankaliums, wird aber diese durch Erhitzen forcirt, so tritt tiefer gehende Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung u. s. w. ein; dieses trifft bei den meisten meiner Untersuchungen, bei denen ich — abgesehen von HCy-Addition oder Reduction — keine glatten Reactionen

---

[1]) Damit stimmen Amato's Versuche (a. a. O. 390), denn sein 18,7—19 pCt. C und 1.7—2.6 pCt. H enthaltendes lösliches Barytsalz ist wohl ein etwas verunreinigter essigsaurer Baryt gewesen!

erhielt, zu. Ganz anders aber liegt die Sache bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral. Hier haben wir es in dem letzteren mit einem leicht oxydirbaren Molekül zu thun, und indem Wasser oder Alkohol unter Spaltung diese Oxydation besorgen, wird Wasserstoff disponibel, der einerseits ein Chloratom substituirt, andererseits die Cyangruppe zu Blausäure bindet und dadurch die Neigung des Kaliums eines Mol. Cyankaliums, sich mit Chlor zu vereinigen, zum Effect kommen lässt; mit der Oxydation der Aldehydbindung zur Aether- resp. Säure-Bindung ist nun aber auch die Möglichkeit dieser Cyankaliumwirkung erschöpft und die weitere Einwirkung des Cyankaliums auf die zwei andern Chloratome des ursprünglichen Chlorals verläuft nun in ganz anderm Sinn, nämlich so, wie die vorhergehende Notiz gezeigt hat. — Die Spaltung des Wassers resp. des Alkohols, wie die Oxydirbarkeit des Chlorals ist also auch nach meiner Auffassung ein wesentliches Moment für die Bildung der Dichloressigsäure oder deren Aether, aber darin weiche ich von Wallach's Anschauung wesentlich ab, dass ich dem Kalium des Cyankaliums, ähnlich wie V. Meyer, eine bestimmende Function zuschreibe. — Von der Bildung der Dichloressigsäure aus Chloralcyanhydrat ohne Gegenwart von Alkali sehe ich zunächst ab, sie erfolgt nach Wallach's eigener Angabe nur höchst unvollkommen und für sie könnte ja immer die primäre Bildung von Ammoniak resp. kohlensaurem Ammoniak geltend gemacht werden — dass essigsaures Natron allein nicht wie Cyankalium auf Chloral wirkt, ist nicht schwer zu verstehen, da dieses Salz überhaupt keine Neigung zeigt, sich mit organischen Halogenverbindungen zu Halogennatrium u. s. w. umzusetzen, dass es mit Blausäure zusammen dagegen ähnlich wie Cyankalium wirkt, kann auch nicht auffallen, denn ein Gemisch von Blausäure und essigsaurem Natron wird wohl nicht als solches bestehen, sondern in einem bestimmten Gleichgewichtsverhältniss essigsaures Natron, Cyannatrium, Essigsäure und Blausäure enthalten, namentlich in alkoholischer Lösung immer Essigäther entstehen lassen.

Wie schon Eingangs erwähnt, ist der Zweck dieser Notiz nur der, die Bildung der Dichloressigsäure aus Chloral durch Cyankalium in einfachen Zusammenhang mit andern Cyankaliumreactionen zu bringen; eine Bestreitung von Wallach's Interpretation der Wirkungsweise der Blausäure im Allgemeinen liegt mir also fern. Nur einen Punkt aus Wallach's Abhandlung muss ich noch berühren, das ist die Erklärung der von Böttinger (Lieb. Ann. 188, 328) entdeckten Ueberführung der Brenztraubensäure in Milchsäure durch Behandlung der ersteren mit Blausäure und Salzsäure. Bei dieser Reaction glaube ich die Kohlensäureentwicklung entschieden der Zersetzung der als Blausäure addirten Cyangruppe und

nicht, wie Wallach vermuthet, der vollständigen Oxydation eines Theiles der Brenztraubensäure zuschreiben zu müssen. — Schlieslich sei erwähnt, was die Ansicht Wallach's über die physiologische Wirkung der Blausäure anbetrifft, dass in dieser Beziehung wohl zwischen Blausäure und Cyankalium kaum ein Unterschied angenommen werden kann, da im Blut z. B. die erstere (kleine Mengen vorausgesetzt) wohl nur als Salz fungirend angenommen werden kann.

Freiburg i. B., 23. Februar 1878.

---

124. E. Salkowski: Ueber das Vorkommen von Allantoin und Hippursäure im Hundeharn.

(Eingegangen am 16. März.)

1) Bei dem Versuch, den krystallinisch erstarrten Rückstand eines eingedampften Hundeharns in kaltem Wasser zu lösen, machte ich gelegentlich die Beobachtung, dass dabei eine krystallinische Masse in nicht ganz unbeträchtlicher Menge ungelöst blieb. Durch Abschlämmen und zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte die Substanz völlig rein und aschefrei, gut krystallisirt erhalten werden. (Die beim Erkalten der ersten heissen Lösung sich ausscheidenden harnsauren Salze wurden durch einen Tropfen Natronlauge in Lösung gebracht.) Die Analyse ergab, dass es sich um Allantoin handelte. 0.264 Substanz gab 0.100 H_2O und 0.2948 CO_2. — 0.2225 gab 67.0 Cc. N bei 763.7 B und 15.9° T.

	Berechnet.	Gefunden.
C	30.38	30.45
H	3.80	4.21
N	35.43	35.25.

Im Ganzen lieferte der Harn des mit Fleisch gefütterten Hundes in 4 Tagen etwas über 0.8 Gr. reines Allantoin. Ich habe seitdem noch den Harn mehrerer anderer Hunde (etwa acht) auf Allantoin untersucht, es jedoch nur noch in einem Falle wieder gefunden. Auch dieser Hund war ausschliesslich mit Fleisch und Speck gefüttert; die Menge des Allantoins betrug pro Tag 0.281 Gr. Alle anderen Hundeharne erwiesen sich, auf dem angegebenen Wege untersucht, frei von Allantoin, enthalten also jedenfalls keine erhebliche Menge. Als charakteristisch für das Allantoin sei hier neben den Löslichkeitsverhältnissen, dem halbopaken Ansehen der Krystalle, ihrem asbestartigen Glanz, noch hervorgehoben, dass das Allantoin beim Erhitzen bis gegen 200° anscheinend unverändert bleibt, sich dann leicht bräunt, jedoch nicht schmilzt.

Ueber das Vorkommen von Allantoin im Hundeharn liegen bereits Angaben von Meissner [1]) vor, die jedoch nicht durch Analysen ge-

[1]) Zeitschr. f. rat. Med., 3. Reihe, Bd. 31, S. 283.

stützt sind, vermuthlich wegen der zu geringen Menge des erhaltenen Allantoins, das Meissner selbst nur auf einige Centigramm pro Tag angiebt. Dagegen haben schon vor Meissner Frerichs und Städeler[1]) ansehnliche Quantitäten dieses Körpers aus Hundeharn dargestellt und analysirt, allerdings bei Thieren, denen künstlich Störungen in der Respiration erzeugt waren. Doch äussern Frerichs und Städeler selbst Zweifel über das Abhängigkeitsverhältniss, die nach obigem Befund durchaus gerechtfertigt erscheinen.

Meine eigenen früheren Beobachtungen[2]) über das Auftreten von Allantoin nach Fütterung mit Harnsäure bleiben dagegen von der Auffindung grösserer Mengen dieses Körpers unter normalen Verhältnissen unberührt, da der Harn an den Tagen, an denen keine Harnsäure eingeführt war, auf dieselbe Weise untersucht, kein Allantoin enthielt. Von einem der damals benutzten Hunde habe ich übrigens jetzt nochmals den Harn untersucht und frei von Allantoin gefunden.

Beiläufig fiel mir bei diesen Untersuchungen die grosse Menge Harnsäure auf, die manche, jedoch nicht alle, allantoinfreien Hundeharne bei Fleischfütterung enthalten. So schied ein Hund der sich mit 500 Gr. Fleisch und 70 Gr. Speck annähernd im N-Gleichgewicht befand, 0.6125 Gr. Harnsäure aus (durch Salzsäure gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen; im salzsauren Filtrat war noch ziemlich viel Harnsäure gelöst). Das Verhältniss zwischen Harnsäure und Harnstoff war in diesem Fall ungefähr 1 : 60. Andere Hundeharne enthielten bei derselben Fütterung viel weniger Harnsäure, sehr wenig die gleichzeitig allantoinhaltigen.

II) Die Hippursäure ist bekanntlich ein typischer Bestandtheil des Harns der grossen Pflanzenfresser, des Rindes und Pferdes. Der Harn des Hundes wird in der Regel, namentlich bei ausschliesslicher Fütterung mit Fleisch als äusserst arm an Hippursäure oder selbst frei davon betrachtet. Bestimmte Angaben sind meines Wissens nur von Meissner[3]) gemacht. Danach beträgt die von grösseren Hunden bei verschiedener Fütterung ausgeschiedene Quantität Hippursäure 0.032 bis 0.034 pro Tag. — Meissner's Angaben haben im Ganzen wenig Beachtung gefunden.

Zur Aufnahme der Frage wurde ich durch den Umstand veranlasst, dass ich in dem Harn von Hunden nach Unterbindung des Darms neben Phenol Hippursäure in, wie mir schien, ungewöhnlich grosser Menge fand. Ich habe daraufhin die Ausscheidung der Hippursäure an vier Hunden bei Fleischfütterung und Hunger, sowie bei gleichzeitig bestehender Darmunterbindung untersucht. Wo es sich um einen

---

[1]) Arch. f. Anat. und Physiol. 1854, S. 393.
[2]) Diese Berichte Bd. IX, 719.
[3]) Meissner u. Shepard. Untersuchung über das Entstehen der Hippursäure S. 112 u. ff.

Vergleich verschiedener Zustände bei ein und demselben Hunde handelte, habe ich eine dem Harnstoffgehalt nach gleiche Menge Harn verwendet, indem ich die Harne auf das gleiche specifische Gewicht brachte und dann gleiche Mengen Harn zur Untersuchung nahm. Diese selbst gestaltete sich sehr einfach. Der Harn wurde entweder direct oder nach einiger Concentration stark mit Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, die Lösung unmittelbar nach dem Erkalten filtrirt; die Hippursäure ist dann noch in Lösung und man bekommt meistens ein klares Filtrat, das sich nachträglich nicht mehr trübt, während sich, wenn man heiss filtrirt, beim Erkalten ölige Tropfen ausscheiden, welche die Hippursäure verunreinigen. Nach einiger Concentration des wässrigen Filtrates krystallisirt die Hippursäure aus. Sie wird abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es ergab sich so folgende kleine Tabelle

		Harnmenge in Cc.	Specif. Gewicht	Harnstoff	Hippursäure
Hund von 23 Kilo	Hunger	200	1040	8.8	0.087
Hund von 7 -	Fleischfütterung .	360	1043	24.77	0.053
	Hunger	360	1043	—	0.087
Hund von 24 -	Fleischfütterung .	360	1045	21.6	0.093
	Darmunterbindung	360	1045	—	0.088
Hund von 15 -	Hunger	300	1055	26.4	0.204
	Darmunterbindung	300	1055	—	0.110

Daraus geht also hervor, dass die Hippursäure auch bei reiner Fleischfütterug resp. Hunger nicht vollständig fehlt, ihre Menge wechselnd, jedoch immer gering ist und dass die Darmunterbindung, durch welche die Verhältnisse des Darms denen beim Pflanzenfresser ähnlich werden, auf die Menge der ausgeschiedenen Hippursäure keinen Einfluss hat. Im Maximum betrug die Hippursäureausscheidung $\frac{1}{129}$ des Harnstoffs.

Die erhaltenen Hippursäuremengen wurden vereinigt und analysirt (C- und H-Bestimmung), sowie das Silbersalz dargestellt (dasselbe enthielt bei 100° getrocknet 37.85 pCt. Silber; ber. 37.76 pCt.).

In Anbetracht der umfangreichen Benutzung von Hunden zu Fütterungsversuchen schien es mir gestattet, auf das Vorkommen von Allantoin und Hippursäure an diesem Orte hinzuweisen.

Berlin, Chem. Laborat. d. path. Inst.

125. August Bernthsen: Ueber die Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Säureamide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. März; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Im Juni vorigen Jahres [1]) habe ich zwei neue Darstellungsmethoden von Thiamiden organischer Säuren mitgetheilt, welche ebenso wie eine weitere, schon vorher von Wallach [2]) angegebene gestatteten, beliebige Repräsentanten dieser intereressanten Körpergruppe, insbesondere die vorher unbekannten, substituirten Thiamide, relativ leicht in grösserer Menge darzustellen. Ich habe bereits damals angegeben, dass ich mit Versuchen beschäftigt sei, solche Thiamide auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Säureamide darzustellen, wie folgende Stelle [3]) zeigt: „Während ich durch noch nicht veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Bromäthyl und von Aldehyden auf z. B. Benzothiamid, so wie von fünffach Schwefelphosphor auf Benzanilid zu solchen zu gelangen suchte, stellte u. s. w.“ Aus dem eben erschienenen 3. Heft der Berichte [4]) ersehe ich, das A. W. Hofmann, dem diese Bemerkung augenscheinlich entgangen ist, eben denselben Weg zur Darstellung von Thiamiden verfolgt, und ich sehe mich daher veranlasst, die von mir in dieser Richtung früher angestellten Versuche, die im letzten Halbjahr wegen anderweitiger Arbeiten nur wenig weiter geführt werden konnten, schon heute mitzutheilen.

Wird Benzanilid mit der halben Menge Phosphorpentasulfid in fein zerriebenem Zustand zusammengebracht, und das Gemisch vorsichtig wenige Augenblicke über der Flamme erwärmt, so verflüssigt es sich zu einem zähen, rothbraunen, beim Erkalten erstarrenden Syrup. Aus diesem lässt sich durch Ausziehen mit warmem Alkohol, Zusatz von Natronlauge und Eingiessen in viel Wasser, sowie Ausfällen mit Salzsäure, eine reichliche Menge einer flockigen bis körnigen, dunkelgelben Masse gewinnen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $95\frac{1}{2}-96\frac{1}{2}$° schmilzt und die Eigenschaften des Benzothianilids besitzt.

Wegen der beträchtlichen Ausbeute bietet dieses Verfahren einen äusserst leichten und bequemen Weg zur Darstellung des Benzothioanilids. (Bei Anwendung von mehr P_2S_5, 1 Molekül auf 1 Molekül Benzanilid, erfolgt die Reaction anscheinend weniger glatt.)

Von nicht substituirten Amiden wurde dasjenige der α-Toluylsäure, Phenylacetamid, das gerade in grösserer Menge zur Verfügung stand, bis jetzt untersucht. Auch dies verflüssigt sich bei sehr gelindem Er-

---

[1]) Diese Berichte X, 1238.
[2]) Ebendaselbst IX, 1216.
[3]) Ebendaselbst X, S. 1238, Zeile 17 v. o.
[4]) Ebendaselbst XI, 338.

wärmen mit Phosphorpentasulfid (3:2) unter schwacher Schwefelwasserstoffentwickelung, und beim Ausziehen mit Aether gehen ausser geringen Mengen des schwer löslichen Amids namhafte Mengen des von mir vor drei Jahren beschriebenen Phenylacetothiamids in Lösung; die sich ausscheidenden Krystalle erweisen sich, obgleich sie wegen der natürlich zunächst noch unvollkommenen Trennung von Amid schon bei etwa 90° (statt 98°) schmelzen, durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch ihr Verhalten gegen Bleiacetat und gegen Silbernitrat auf's Deutlichste als mit genanntem Thiamid identisch.

Augenscheinlich bietet also, wie dies durch die genannte Mittheilung Hofmann's in unzweifelhafter Weise weiter bestätigt wird, das Verhalten des Phosphorpentasulfids gegen Amide einen neuen Weg zur Darstellung beliebiger Thiamide, der besonders in den Fällen von praktischem Nutzen sein wird, in welchem die Trennung des Thiamids vom zugehörigen Amid ohne Schwierigkeit möglich ist. Ich bin damit beschäftigt, diese Verhältnisse und die Eigenschaften verschiedener, zum Theil schon von mir dargestellter Thiamide in Gemeinschaft mit Hrn. Trompetter weiter zu verfolgen [1]).

---

126. A. W. Hofmann: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. August Bernthsen über die Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Säureamide.

In der Note, welche ich der Gesellschaft vorgetragen habe, macht mich Hr. Bernthsen darauf aufmerksam, dass er schon früher damit beschäftigt gewesen sei, Thioamide durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Säureamide darzustellen. Ich beeile mich zu erklären, dass mir die von ihm citirte Stelle entgangen war; ich würde sie sonst jedenfalls in meiner Notiz erwähnt haben. Aus dieser Stelle geht unzweifelhaft hervor, dass Hr. Bernthsen schon im Juni vorigen Jahres auf dem angeführten Wege Thioamide darzustellen gesucht hat. Nun scheint es mir aber doch ein Verschiedenes zu sein, wenn der Eine im Juni erwähnt, dass er gesucht und der Andere im darauffolgenden Februar mittheilt, dass er gefunden habe. Denn wenn man die citirte

---

[1]) Im Anschluss an diese Mittheilung möchte ich im Interesse einiger Schüler nochmals (cf. Berichte X, 2136) bemerken, dass auf Grund der schon im Jahre 1876 (diese Berichte IX, 1216) zuerst von mir erfolgten Mittheilung über eine Methode zur Darstellung von Thiamiden, welche von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist und sehr ausgiebige Ausbeute liefert, verschiedenartige Thiamide, namentlich auch der Oxalsäure-Reihe, im hiesigen Institut dargestellt werden und dass die Untersuchung dieser Thiamide nach den gleichfalls schon angedeuteten Richtungen fortgesetzt wird. Verzichtet wird natürlich auf die Bearbeitung der Formothiamide, deren Bildung mittelst einer neuen Reaction Hr. A. W. Hofmann neuerdings dargethan hat. Wallach.

Stelle von da, wo Hr. Bernthsen abbricht, weiter liest, so ergiebt sich daraus nicht weniger unzweifelhaft, dass ihm die Darstellung der Thioamide mittelst Phosphorpentasulfid damals nicht gelungen war. Hr. Bernthsen sagt nämlich, während er mit Hülfe des Schwefelphosphors zu den Thioamiden zu gelangen suchte: „stellte Hr. Leo im hiesigen Laboratorium durch Behandlung des Wallach'schen Benzanilidchloride mit Schwefelwasserstoff einen Körper dar, der als Benzothianilid zu bezeichnen ist. Hierdurch war eine allgemeine Methode zur Darstellung substituirter Thioamide angedeutet".

Dann heisst es unmittelbar darauf: „Mittlerweile ist es auch mir gelungen, durch zwei ganz allgemeine Reactionen mit Leichtigkeit zu substituirten Thioamiden zu gelangen, bei welchen die Amidine einbasischer Säuren als Ausgangsmaterial dienen." Und nun werden diese Methoden beschrieben, welche in der Einwirkung 1) des Schwefelwasserstoffs und 2) des Schwefelkohlenstoffs auf die Amidine bestehen. Von Versuchen mit Schwefelphosphor ist nicht weiter die Rede.

Wenn nun Hr. Bernthsen in der Mittheilung, welche ich soeben der Gesellschaft verlesen habe, hinsichtlich der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Benzanilid angiebt: „Wegen der beträchtlichen Ausbeute bildet dieses Verfahren einen äusserst leichten und bequemen Weg zur Darstellung des Benzothianilids", so darf man wohl annehmen, dass ihm diese Thatsache im Juni des vorigen Jahres noch nicht bekannt gewesen; es wäre wenigstens schwer verständlich, weshalb er gerade das einfachste und ergiebigste Verfahren für die Darstellung der Thioamide unerwähnt gelassen haben sollte.

Er hat also jedenfalls die Trefflichkeit dieser Methode und die Allgemeinheit dieser Reaction erst später aufgefunden, und da muss ich nun allerdings bedauern, dass er den Chemikern seinen Fund so lange vorenthalten habe, bis derselbe auch von einem Anderen gemacht und veröffentlicht worden ist. Diese Zurückhaltung ist um so befremdlicher, als es Hrn. Bernthsen nicht unbekannt war, dass bereits vor seiner Mittheilung ein Anderer Versuche über das Thioformanilid bekannt gemacht, und auch dabei angeführt hatte, dass er in dieser Richtung weiter arbeiten werde. Lag es doch nicht gerade ausser dem Bereiche der Möglichkeit, dass jener Andere gleichfalls auf den Gedanken kommen könne, sich des von Hrn. Kekulé in die Wissenschaft eingeführten und seitdem oft benutzten Hülfsmittels, den Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs zu substituiren, für die Darstellung des Thioformanilids zu bedienen.

Jedenfalls würde eine solche Mittheilung auch denen, welche sich in dem Laboratium zu Bonn, also in Hrn. Bernthsen's nächster Nähe, mit Arbeiten ganz ähnlichen Inhalts beschäftigten, in hohem Grade willkommen gewesen sein. Die Darstellungsmethode der Thioamide mittelst Phosphorpentasulfids aber scheint dort ganz unbekannt

geblieben zu sein. In einer von Hrn. Hans Leo im Decemberheft der chemischen Gesellschaft mitgetheilten in dem Laboratorium zu Bonn ausgeführten Arbeit über substituirte Thioamide[1]), wird des Schwefelphosphors mit keiner Sylbe Erwähnung gethan, und das Gleiche gilt von der schönen Dissertation desselben Forschers über substituirte Thioamide[2]), welche im Februar dieses Jahres der Facultät zu Bonn vorgelegen hat. In diesem Aufsatze beschreibt Hr. Leo ausführlich die Darstellung des Thiobenzanilids, welches er durch Behandlung des Benzanilids mit Phosphorpentachlorid und achttägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das in Benzol gelöste Chlorid des Benzanilids gewann. Hr. Leo hat damals gewiss nicht gewusst, dass man durch Behandlung des Benzanilids mit Phosphorpentasulfid den von ihm untersuchten Körper in wenigen Stunden darstellen kann, während der Weg, den er einschlug, Tage erforderte.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass die Dissertation des Hrn. Leo keineswegs ausschliesslich die von ihm dargestellten Körper schildert, sondern eine umfassende Zusammenstellung alles dessen giebt, was ihm bei Abfassung seines Aufsatzes über Thioamide bekannt war. Am Schlusse der Abhandlung werden die Methoden zur Darstellung von Thioamiden nochmals in folgenden Worten recapitulirt.

„Wir kennen also jetzt 5 Methoden zur Darstellung von Thiamiden, von denen die von Bernthsen und mir ganz allgemeine Geltung haben. Diese Methoden sind folgende:

I. $RCN + H_2S = R\cdots C\begin{cases} S \\ NH_2 \end{cases}$ (Cahours).

II. a. $R\cdots C\begin{cases} Cl \\ Cl \\ NR'R'' \end{cases} + H_2S = R\cdots C\begin{cases} S \\ NR'R'' \end{cases} + 2\,HCl.$

b. $R\cdots C\begin{cases} Cl \\ NR' \end{cases} + H_2S = R\cdots C\begin{cases} S \\ NHR' \end{cases} + HCl$ (Leo).

III. $CN\cdots R + H_2S = S\cdots C\begin{cases} HNR \\ H \end{cases}$ (Hofmann).

IV. $R\cdots C\begin{cases} NR'R'' \\ NR''' \end{cases} + H_2S = R\cdots C\begin{cases} NR'R'' \\ S \end{cases} + NH_2R'''$

(Bernthsen).

V. $R\cdots C\begin{cases} NR'R'' \\ NR''' \end{cases} + CS_2 = R\cdots C\begin{cases} NR'R'' \\ S \end{cases} + CSNR'''$

(Bernthsen.)“

---

[1]) H. Leo, diese Berichte X, 2133.

[2]) Hans Leo, Ueber substituirte Thiamide. Inaugural-Dissertation der philosophischen Facultät zu Bonn vorgelegt und mit den beigelegten Thesen vertheidigt am 16. Februar 1878.

Der „leichten und bequemen" Methode der Darstellung der Thioamide mittelst Schwefelphosphors, welche Hr. Bernthsen entdeckt hat, wird auch hier mit keiner Sylbe gedacht.

Schliesslich muss ich mich bei der Gesellschaft entschuldigen, dass ich in einer rein persönlichen Angelegenheit, die überdies ein Object von wenig erheblicher Bedeutung betrifft, ihre kostbare Zeit in Anspruch genommen habe.

Correspondenzen.

127. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Das Journal für practische Chemie (Bd. 17, 1) enthält folgende chemische Abhandlungen:

O. Mertens „Ueber einige Säurecyanamide". Hr. Mertens hat Essigsäureanhydrid auf Natriumcyanamid einwirken lassen und erhalten Natriumacetylcyanamid nach der Gleichung

$$2CN.NHNa + (C_2H_3O)_2O = CN.N(C_2H_3O)Na + C_2H_3NaO_2 + CN.NH_2.$$

Die Natriumverbindung wurde in die in Wasser unlösliche Silberverbindung und letztere durch H_2S in das freie Acetylcyanamid übergeführt, welches jedoch wegen seiner physikalischen Eigenschaften (gelbliche nicht zu reinigende Flüssigkeit) nicht analysirt worden ist. Die Silberverbindung wurde endlich mittelst Chloracetyl in das Diacetylcyanamid $CN.N(C_2H_3O)_2$ verwandelt, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 65° sich zersetzt. Dagegen erhielt Hr. Mertens durch Einwirkung von Chloracetyl auf Kupfercyanamid Acetylharnstoff $C_3H_6N_2O_2$.

In gleicher Weise hat Hr. Mertens die Silber- und Natriumsalze des Butyryl- und Valerylcyanamid dargestellt und endlich mittelst Lactid und Natriumcyanamid Lactocyanamid $CN.NH(C_3H_5O_2)$, als feste, schön krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Substanz.

Von Hrn. E. v. Bibra ist eine Reihe kleinerer, chemisch technischer Mittheilungen geliefert.

1) Wiederherstellung alter, unleserlich gewordener Schrift. Sie kann erreicht werden durch Ueberpinseln der Schrift mit Schwefelammonium, Entfernen des überschüssigen NH_4HS durch Wasser und Trocknen des Papiers oder Pergaments bei gelinder Wärme oder zwischen Fliesspapier. Häufig jedoch lässt die Intensität der Schwärze nach einigen Wochen nach.

Noch besser gelingt die deutliche Hervorrufung der Schriftzüge durch Ueberpinseln mit einer wässerig concentrirten Tanninlösung und Trocknen des Papiers nach der Entfernung des überschüssigen Tannins durch Abspülen mit Wasser bei 60—70° C. Die Schrift hält sich einige Monate hindurch. Selbstverständlich gelten beide Mittel nur für die mit Gallustinte geschriebenen Manuscripte.

2) Das Weingrünmachen neuer Fässer. Bekanntlich wird Wein durch Lagern in einem neuen Fass schlecht. Es werden deshalb neue Fässer zuerst mit einem wenig werthvollen Wein gefüllt, damit längere Zeit lagern gelassen und nach Entfernung desselben zu gutem Weine benutzt. Von der Idee ausgehend, dass das Schlechtwerden des Weines von der Aufnahme der Extractivstoffe aus dem Holze herrühre, schlägt Hr. v. Bibra vor, das Fass mit einer dünnen Sodalösung spundvoll zu füllen, 10—12 Tage lang liegen zu lassen und nach Entfernung der Sodalösung mit Wasser wenige Male auszuspülen.

2) Reinigung alter Oelgemälde. Da namentlich in grösseren Städten die Luft mit Kohlenstaub geschwängert ist, werden frei hängende Gemälde häufig bald bis zur Unkenntlichkeit mit einer solchen Russschicht überzogen. Zur Reinigung schlägt Hr. v. Bibra Nitrobenzol vor. Das aus dem Rahmen genommene Bild wird mittelst Pinsel vom Staub befreit, mit einem nassen Schwamm gewaschen, darauf mit einer dichten Schicht von Seifenschaum belegt, den man 8—10 Minuten liegen lässt, und dann mit einem starken wenn nöthig angefeuchteten Pinsel vollständig vom Schaum befreit und mit Wasser abgespült, endlich getrocknet. Darauf reibt man das Bild mit einem mit Nitrobenzol getränkten Leinwandläppchen ab, das man öfters wechselt, bis es rein bleibt.

Hr. J. M. Eder theilt Bestimmungen der Löslichkeit von $AgNO_3$ in Weingeist von verschiedener Stärke und bei verschiedenen Temperaturen, und von Ag_2SO_4 in Wasser mit.

Endlich ist ein Auszug aus der Berthelot'schen Untersuchung über das Ueberschwefelsäureanhydrid S_2O_7 gegeben.

In demselben Journal (Heft 2) befindet sich eine Abhandlung des Hrn. R. Hermann „Fortgesetzte Untersuchungen über die Atomvolume und specifischen Gewichte organischer Verbindungen", welche sich im Auszuge nicht wiedergeben lässt.

Hr. M. Nencki macht darauf aufmerksam, dass die von Hrn. Claesson in diesen Ber. (X, 1346) beschriebene Carbaminthioglycolsäure $(HO)CO.CH_2.S.CONH_2$, welche Hr. Claesson erhielt, als er Rhodanessigsäure aus ihren Salzen mittelst Salzsäure frei machen wollte, identisch sei mit der von ihm (Nencki) im Journal für prakt. Chemie (1877, 11 etc.) beschriebenen und durch Erhitzen von Chloressigsäure mit Rhodanwasserstoffsäure erhaltenen Carbaminsulfoessig-

säure. Hr. Nencki bestätigt nur, dass die Säure seiner früheren Angabe gemäss beim Erhitzen unter Entwickelung von Cyansäure zersetzt und dass der Schmelzpunkt von ihm stets bei 142—143° (Claesson giebt 132—134° an) gefunden worden ist.

Hr. G. Wälchli hat die Fäulnissprodukte des Elastins und Mucins untersucht. Bei der Fäulniss des Elastins mittelst Pankreas bei 35—40° erhielt er aus 93 Gr. Elastin 1.74 Gr. NH_3, 8.15 Gr. Valeriansäure, 9.4 Gr. Glycocol und Leucin, ausserdem Kohlensäure und als Hauptmasse eine peptonartige, syrupförmige Substanz. Dagegen war kein aromatisches Spaltungsprodukt entstanden, so dass das Elastin dem Glutin an die Seite gestellt werden muss.

Aus dem Mucin konnte er bei der Fäulniss Indol, ferner ein Oel, welches dem von Brieger aus Excrementen isolirten Skatol ähnlich roch, dann Phenol, Ammoniak, Buttersäure und endlich eine Zuckerart nachweisen. Dadurch wird die Annahme, das Mucin sei eine Verbindung von Eiweiss mit Zucker, bestätigt.

Hr. C. Kaufmann hat die Zersetzung des Blutes durch Bacillus subtilis studirt. Er hat in der feuchten Kammer frisches defibrinirtes Blut mit faulendem, hauptsächlich Bacillen enthaltenden Blute vermischt und gefunden, dass, wenn durch das Blut Sauerstoff durchgeleitet wird, die anfangs sehr beweglichen Bacillen meist nach mehreren Stunden unbeweglich werden und bleiben, dass demnach auf die Bacillen bei Gegenwart von rothen Blutkörperchen der Sauerstoff nicht wie gewöhnlich, die Bewegung vermehrend, wirkt, sondern analog ozonisirtem Sauerstoff den Stillstand derselben bedingt. Wird der Zufluss von Sauerstoff unterbrochen, so tritt Fäulniss ein. Als Zersetzungsprodukte des Blutes durch Bacillen-Fäulniss constatirte er Leucin und Tyrosin.

In einer Abhandlung „über die Zersetzung des Eiweisses durch schmelzendes Kali" weist Hr. M. Nencki nach, dass das zuerst von Kühne (diese Ber. VIII, 206), später von C. Engler und Janecke (Ber. IX, 1411) bei derselben Behandlung des Eiweisses erhaltene Indol, welches sie wegen seines abweichenden Schmelzpunktes als isomer dem aus Indigblau darstellbaren Indol ansahen und als Pseudoindol bezeichneten, ein Gemenge sei von gewöhnlichem Indol mit dem von Brieger zuerst kennen gelehrten Skatol (Ber. X, 1027).

In einer zweiten Mittheilung „über den chemischen Mechanismus der Fäulniss" führt Hr. Nencki, gestützt auf die im wesentlichen gleichen Produkte der Zersetzung der Eiweisskörper durch Schmelzen mit Kali und durch Fäulniss, aus, dass die Fäulniss zunächst ein Hydratationsprocess, d. h. ein Zerfall durch Aufnahme von Wasser, sodann aber ein durch Wasser bedingter gleichzeitiger Oxydations- und Reductionsprocess sei. Zunächst hebt er die wesentliche Ver-

schiedenheit der Wirkung der organisirten und der ungeformten Fermente hervor. Letztere wirken genau wie verdünnte Säuren oder Alkalien, Wasser addirend und dadurch das complicirte Molekül in mehrere einfachere zersprengend, es ist demnach lediglich ein Hydratationsprocess, der sich durch sie vollzieht. Hierbei werden sie wahrscheinlich stets regenerirt, so dass man sie am Ende der Reaction wieder auffinden müsste, und minimale Quantitäten theoretisch unbegrenzte Mengen der zerlegbaren Stoffe zu zersetzen im Stande sein müssten.

Bei den organisirten Fermenten hingegen findet gleichzeitig ein biologischer Process statt, eine Vermehrung des Ferments selbst. Hr. Nencki denkt sich nun die Wirkung der Fermente in der Weise, dass dieselben fähig sind, das Wasser zu zerlegen zu H und OH und es tritt an den einen Theil der Substanz das H, an den anderen das OH, z. B. der Zerfall des Zuckers durch ungeformte Fermente

$$\begin{matrix} C_6H_7O(OH)_4 \\ C_6H_7O(OH)_4 \end{matrix} \Big\rangle O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big\rangle O = \begin{matrix} C_6H_7O(OH)_5 \\ C_6H_7O(OH)_5 \end{matrix},$$

dagegen bei der Milchsäuregährung desselben Zuckers durch Spaltpilze:

$$\begin{matrix} CHO \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH_2(OH) \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big\rangle O = \begin{matrix} CHO \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH_2(OH) \\ + \\ CH(OH)_2 \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH_2(OH) \end{matrix} = \begin{matrix} CHO \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH_2(OH) \end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix} CHO \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ \overline{CH_2}|(OH) \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \overline{H}| \end{matrix} \Big\rangle O = \begin{matrix} CHO \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \text{ oder } + H_2O + O = \begin{matrix} CO(HO) \\ \vdots \\ CH(OH) \\ \vdots \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Hr. Brieger beschreibt ausführlich seine Untersuchung „über die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente", bei welcher er das Skatol aufgefunden hat, den Mitgliedern bereits bekannt durch die in den Berichten (X, 1027) von ihm gegebene Notiz.

Die HH. E. Drechsel und H. Möller geben in einer vorläufigen Notiz „über Carbocomensäure- und Carbogallussäureäther" eine Reaction an, die ihrer Ansicht nach allgemein zu sein scheint. Versetzt man eine absolut-alkoholische Lösung von comensaurem Aethyl mit einer Lösung von Natriumalkoholat, so entsteht ein gelber, anscheinend amorpher Niederschlag, der auf Zusatz von Chlorkohlen-

säureäther bei Digestion auf dem Wasserbade weiss wird. Das Filtrat krystallisirt nach dem Eindampfen zu einer bei 87° schmelzenden Substanz, welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_7$ (isomer mit dem bei 110° schmelzenden mekonsauren Diäthyl) und die Constitution

$$C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\CO.O.CO.C_2H_5\end{matrix}\right.$$

besitzt. Auch aus der Gallussäure erhielten sie eine entsprechende Verbindung.

Endlich stellt Hr. J. Thomsen die Resultate seiner Untersuchungen über die Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze zusammen.

Berlin, 15. März 1878.

---

128. G. Wagner, aus St. Petersburg, im Februar 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 2./14. Februar 1878.

Vor etwa 2½ Jahren hat Hr. A. Saytzeff, in Gemeinschaft mit ihrem Correspondenten eine Arbeit publicirt, welche den Zweck hatte, zu entscheiden, ob das Jodür des Diäthylcarbinols identisch oder isomer mit der Jodwasserstoffverbindung des aus dem in Rede stehenden Jodanhydrid vermittelst weingeistiger Kalilauge erhaltenen Amylens ist. In dieser Absicht haben sie ein vergleichendes Studium dieser Verbindungen, wie auch der correspondirenden Chlorüre und Alkohole mitsammt den Oxydationsprodukten der letzteren, angestellt. Die damals erzielten Resultate wiesen auf eine Isomerie der fraglichen Verbindungen hin. Jetzt hat Hr. Saytzeff diese Untersuchung weitergeführt und die Capronsäuren, welche er vermittelst der Cyanverbindungen aus beiden Jodüren hergestellt hat, mit einander verglichen. Schon in der Einwirkung einer weingeistigen Cyankaliumlösung auf die in Rede stehende Jodanhydride zeigte sich ein scharfer Unterschied. Während nämlich Diäthylcarbinoljodür bereits beim Erwärmen in mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf einem Wasserbade mit CNK reagirte, erheischte die Darstellung der Cyanverbindung des jodwasserstoffsauren Amylens ein 48stündiges Erhitzen auf 110—120° in zugeschmolzenen Röhren. Eine Verschiedenheit ist auch den physikalischen Eigenschaften der Säuren und ihrer Aethylester nicht abzusprechen. Diäthylessigsäure (aus Diäthylcarbinoljodür) siedet bei 190° [756.5 Mm. bei 0°] [1]) und hat bei 0° eine Dichte von

[1]) Schnapp fand den Siedepunkt der Diäthylessigsäure bei 195—197° liegend. Hr. Saytzeff meint den Grund dieser Nichtübereinstimmung seiner Beobachtung mit denjenigen Schapp's darin suchen zu müssen, dass Schnapp's Angaben sich auf eine nicht absolut reine Substanz beziehen.

0.9355, bei 18° (auf Wasser bei 0° bezogen = 0.9196. Ihr Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 18° ist = 0.00095. Der Siedepunkt der Methylpropylessigsäure (aus Jodwasserstoffamylen) liegt bei 193° (748 Mm. bei 0°); ihre Dichte ist bei denselben Temperaturen = 0.9414 und 0.9279; Ausdehnungscoëfficient = 0.00080. Die Säuren sind farblose, selbst beim starken Abkühlen nicht fettwerdende, in Wasser sehr wenig lösliche, ziemlich angenehm nur wenig an die gewöhnliche Capronsäure erinnernd riechende Flüssigkeiten. Die Methylester sind farblose Flüssigkeiten von angenehmen Geruch und unlöslich in Wasser. Unter 751.4 Mm. Druck (reducirt auf 0°) siedet der Diäthylessigsäureäthylester bei 151°, während methylpropylessigsaures Aethyl bei 153° übergeht. Die Dichte des ersten Aethers ist bei 0° = 0.8826, bei 18° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0.8686; sein Ausdehnungscoëfficient ist = 0.00089; die Dichte des zuletzt erwähnten Esters ist bei denselben Temperaturen = 0.8816 und 0.8670, während sein Ausdehnungscoëfficient = 0.00092 ist. Noch deutlicher tritt die Isomerie beider Säuren aus dem Studium ihrer Salze hervor. Die Silbersalze krystallisiren aus heissgesättigten, wässerigen Lösungen in glänzenden Nadeln; jedoch sind die Nadeln des methylpropylessigsauren Silbers kürzer und weniger glänzend als diejenigen der ersten Säure, welche in trockenem Zustande dem Asbest sehr ähnlich sind. Das in Rede stehende Salz der Diäthylessigsäure ist in der Kälte schwerer löslich, als dasjenige der isomeren Säure, während bei 100° ein umgekehrtes Verhalten sich darthut: 1 Theil diäthylessigsauren Silbers verlangt nämlich bei 100° — 131 Theile und bei 20° — 209.4 Theile Wasser, während zur Auflösung des methylpropylessigsauren Silbers bei 100° — 111.8 und bei 20° — 218.6 Theile Wasser erforderlich sind. Die Bariumsalze werden von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen. Während aber diäthylessigsaures Barium aus Wasser in krystallinischen Krusten und aus Alkohol in bisweilen zu kugeligen Aggregaten von stahlförmiger Structur vereinigten Nadeln krystallisirt, scheidet sich das Bariumsalz der Methylpropylessigsäure aus beiden Lösungen als ein dickflüssiger Syrup, welcher beim Aufbewahren in dem Exsiccator zu einer gummiartigen Masse erstarrt, aus. Diäthylessigsaures Calcium scheidet sich aus Wasser und Alkohol, in denen es leicht löslich ist, wobei die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, als eine durchsichtige, gummiartige Masse aus. Methylpropylessigsaures Calcium wurde aus wässeriger Lösung in der Form eines dickflüssigen Syrups, der jedoch beim Aufbewahren in dem Exsiccator nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrte, erhalten. Das Salz ist leichter in kaltem, als in heissem Wasser löslich: eine kaltgesättigte Lösung erstarrte beim Erwärmen auf einem Wasserbade zu einer halbdurchsichtigen Gallerte. Das Salz ist auch in Alkohol ziemlich löslich und krystallisirt bei langsamer

Verdunstung desselben in kurzen, glänzenden Prismen. Diäthylessigsaures Blei schiesst aus der wässerigen Lösung in prismatischen, zu in einigen Fällen zolllangen Büscheln vereinigten Krystallen an. Unter den langen Krystallen kommen übrigens auch kurze Nadeln vor. Die Krystalle sind sehr weich und leicht schmelzbar, dass sie schon beim Abschaben von den Wänden der Krystallisationsschale schmelzen. Diese Leichtschmelzbarkeit kann nicht der Zerfliesslichkeit bei Luftzutritt zugeschrieben werden, da das Salz ziemlich schwer in Wasser löslich ist. Methylpropylessigsaures Blei scheidet sich beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung im Exsiccator in dünnen prismatischen, zuweilen 2 Zoll langen Krystallen aus. Die Krystalle vereinigen sich auch zu Büscheln; die einzelnen langen Nadeln treten hier jedoch deutlicher hervor, als in dem vorhergehenden Falle. Die Krystalle sind sehr weich und noch leichter schmelzbar, als diäthylessigsaures Blei. Die Bleisalze beider Säuren enthalten Wasser, welches erst nach andauerndem Erhitzen auf 160°, wobei die Salze eine Zersetzung erleiden, verloren geht. Methylpropylessigsaures Blei scheint $5 H_2O$ zu enthalten. Diäthylessigsaures Zink krystallisirt aus Wasser in prismatischen, zu Büscheln vereinigten Krystallen. Nicht selten werden einzelne, prismatische, 5 Mm. lange Krystalle mit zugespitzten Enden erhalten. Methylpropylessigsaures Zink scheidet sich aus wässeriger Lösung in Warzen, von nicht mehr als 0.5 Mm. im Durchmesser, und kleinen, dicht aneinander gewachsenen, büschelartigen Aggregaten aus. Die Zinksalze beider Säuren sind in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem und werden auch vom Alkohol aufgenommen. Sie schmelzen schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Von den übrigen hergestellten Salzen mögen noch die Eisenoxydsalze erwähnt werden. Das Salz der Diäthylessigsäure ist ein gelber Niederschlag, welcher beim Hinzusetzen von $Fe_2 Cl_6$ zu dem Ammoniumsalz niederfällt und im überschüssigen Eisenchlorid unlöslich ist. Dasjenige der Methylpropylessigsäure stellt hingegen einen fleischrothen Niederschlag vor, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Hr. Pawlow hat durch Behandeln des Dimethylisopropylcarbinoljodürs mit weingeistigem Kali Tetramethyläthylen (Siedepunkt 73°) erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff verbindet sich energisch mit Br und giebt eine feste Verbindung $C_6 H_{12} Br_2$, welche sehr leicht im Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol löslich ist. Aus Aether krystallisirt sie in gut ausgeprägten, langen Nadeln, schmilzt, sich theilweise zersetzend gegen 140°, sublimirt darüber hinauf erhitzt, und destillirt alsdann sich stark zersetzend. Die Jodwasserstoffverbindung des neuen Hexylens siedet bei 140° und wird bei — 22° fest; das Chlorwasserstoffadditionsprodukt geht bei 112° über und erstarrt bei — 14° zu einer krystallinischen Masse. Unter dem Einflusse 10 pro-

centiger Chromsäurelösung wird der Kohlenwasserstoff ausschliesslich zu Aceton oxydirt. Eine Behandlung des Bromürs mit Silbernitrat und Verseifung des entstandenen Esters mit Baryt lieferte ein krystallisches Produkt, welches schwer von kaltem, leicht von heissem Wasser aufgenommen wird, und nach dem Erkalten der Lösung in derselben Form, wie das Hydrat des aus Aceton entstehenden Pinakons krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 46.3° und bei derselben Temperatur liegt auch, wie Hr. Pawlow gefunden der Schmelzpunkt des Pinakonhydrats. Diese Ergebnisse geben Veranlassung das Pinakon aus Aceton für Tetramethyläthylenglycol zu halten. Beim Auflösen des Tetramethyläthylens in Schwefelsäure (2 Vol. SO_4H_2 auf je 1 Volum H_2O) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen der Lösung auf 60° ist dem Autor Dihexylen herzustellen gelungen.

Hr. Stempnewsky theilt mit, dass er Schwefelsäure- und Isethionsäureäthylester durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze der erwähnten Säuren hergestellt hat. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind durchaus von denjenigen des von Fräulein Mazurowsky bereiteten Esters (Journ. f. p. Chem. 13, 158) verschieden.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff geben an, dass bei Einwirkung von KHS auf $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 38°) $C_6H_3Cl(NO_2)HS$ (Schmelzpunkt 17.1°) erhalten. Unter dem Einflusse von $(NH_4)_2S$ entsteht aus $C_6H_3Cl(NO_2)HS$, welches bei 212—213° schmilzt, das bei 147° schmelzende $C_{12}H_{10}Cl_2N_2S_3$; letztere Verbindung giebt mit HNO_3 — $C_6H_3N_2ClS$ (Schmelzpunkt 103.5°).

Hr. Hemilian berichtet über Synthesen des Diphenylenphenylmethans und des Diphenylentolylmethans. (Diese Berichte X, 202).

Hr. Kuleschoff hat im Laboratorium des petrowskyschen landwirthschaftlichen Instituts die Grundlagen, auf welchen die von Hehner zur Unterscheidung der echten Butter von gefälschter gegebenen Methode basirt, einer Prüfung unterworfen. Ebenso wie Kretzschmar (diese Berichte X, 2091), hat auch er sich von der Anwendbarkeit dieser Methode, zugleich aber auch davon überzeugt, dass der Maximalgehalt echter Butter an in Wasser unlöslichen Fettsäuren von Hehner zu gering angegeben ist. Die von ihm untersuchten Sorten echter Butter enthielten 87.92 bis 89.72 pCt. in Wasser unlöslicher Fettsäuren.

St. Petersburg, $\frac{\text{19. Februar}}{\text{3. März}}$ 1878.

129. R. Gerstl, aus London, den 15. März.

Die vorwöchentliche Sitzung der Chemischen Gesellschaft brachte uns die folgenden Mittheilungen:

W. H. Perkin, „Neue Anisöl-Derivate". Trockne Methylorthoxyphenylacrylsäure wurde mit Jodwasserstoffsäure von 1.94 spec. Gew. drei Tage lang in Berührung gelassen, das Gemenge von Zeit zu Zeit gut geschüttelt, das entstandene Produkt durch eine Filterpresse passiren gelassen und dann allmälig in eine kalte, gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron eingetragen, wobei Temperaturerhöhung vermieden wurde, und die erhaltene milchige Flüssigkeit destillirt. Im Destillate scheidet sich eine Schicht von Orthovinylanisöl,

$$O\,CH_3 \cdots C_6\,H_4 \cdots CH = CH_2$$

ab. Es polymerisirt so rasch, dass es schwer ist den Siedepunkt, der zwischen 195 und 200° liegt, mit Genauigkdit zu bestimmen. Etwa eine Stunde lang auf 150° erhitzt, verwandelt es sich in durchsichtige, glasartige Masse. Es wurden ferner Orthoallylanisöl und Orthobutenylanisöl erhalten. Verfasser verglich sodann einige der physikalischen Eigenschaften, wie Siedepunkte, specifisches Gewicht u. s. w. der Orthokörper mit denen der Parakörper

	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht bei 15°	Specifisches Gewicht bei 30°
Paravinylanisöl	204 — 205°	1.0029	0.9956
Orthovinylanisöl	ungewiss	1.0095	1.0000
Parallylanisöl	232°	—	0.9852
Orthoallylanisöl	222 — 223°	0.9972	0.9884
Parabutenylanisöl	242 — 243°	—	0.9773
Orthobutenylanisöl . . .	232 — 234°	—	0.0740

Die Paraverbindungen krystallisiren leicht, die Orthoverbindungen selbst in Kältemischungen nicht.

W. H. Perkin, „Verhalten von Anthrapurpurin gegen Ammoniak." Eine ammoniakalische Lösung von Anthrapurpurin in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt, nimmt eine indigoblaue Farbe an. Wird dieser Lösung Salzsäure zugesetzt, so bildet sich ein violettrother Niederschlag, der von Ammoniak mit blauer Farbe wiedergelöst wird. Dieser Niederschlag färbt Thonbeizen violettroth, schwache Eisenbeizen indigoblau. Bei näherer Untersuchung erwies sich der Körper sehr unbeständig, beim Zerfallen leicht zu Anthrapurpurin zurückkehrend. Wird die vorerwähnte Lösung in zugeschmolzener Röhre auf 160—180° erhitzt, so verwandelt sich die Farbe der Lösung in violettroth und auf Zusatz von Salzsäure fällt aus derselben ein chocolatbrauner Niederschlag, der sich in heisser Barythydratlösung mit violettrother Farbe löst. Ansäuern dieser letzteren Lösung liefert einen Niederschlag, der nach Waschen, Trocknen, Lösen in Alkohol und Concen-

triren der alkoholischen Lösung als schwarzgrüne Kruste erhalten wird. Die Analyse dieser vom Verfasser „Anthrapurpuramid" oder „Amidoalizarin" genannten Substanz gab Zahlen, welche zur Formel $C_{14} H_9 N O_4$ führen.

G. S. Johnson, „Ueber einige Polyjodide." Verfasser vermuthete, dass die von ihm vor einiger Zeit dargestellte Verbindung KI_3 wahrscheinlich die Formel $K_2 I_6$ besitze, und um dies zu entscheiden versuchte er das eine der Kaliumatome durch ein anderes Element zu ersetzen. Mit zu diesem Zwecke benutztem Silber erhielt er Krystalle nahezu schwarzer Farbe, denen die Formel $Ag K_3 I_{12} KJ + 5 H_2O$ zukommt. Ein Kalium durch Thallium zu ersetzen, blieb gleichfalls erfolglos. Um Biffard's Muthmaassung, dass die Lösung von Jod in wässerigem Jodkali ein Perjodid enthalte, zu prüfen, trug Verfasser Jod in eine alkoholische Lösung von Jodkalium und versetzte die Lösung mit Bleiacetat; er erhielt eine in quadratischen, oder — wenn die Lösung langsam verdampft wurde — in sechsseitigen, violettroth und grüngold reflectirenden Prismen krystallisirende Verbindung, der die Analyse die complicirte Formel $Pb_8 C_{36} H_{54} O_{26} K_6 I_{17}$ zuwies.

J. Bayley, „Verbesserte Waschflasche". So eingerichtet, dass der gasförmige Inhalt der Flasche (Wasserdampf, Ammoniakgas u. s. w.) nicht in den Mund des Operateurs kommen kann.

R. T. Plimpton fand, dass die von A. H. Church angegebene Methode zur Darstellung von Glycollsäure nur sehr geringe Ausbeute liefere.

In der *Royal Institution* hielt Hr. Odling einen Vortrag über Gallium, in welchem er die theoretischen Speculationen von Mendelejeff und Newlands hervorhob. Da die Ansprüche dieses Letzteren, viele Jahre vor Mendelejeff ein dem Gesetze der Periodicität ähnliches Verhältniss zwischen den einzelnen Elementen angedeutet zu haben, nur erst in ganz jüngster Zeit in der englischen chemischen Welt anerkannt worden, und Newland's Ansichten in Deutschland wohl noch gar nicht bekannt sind, so will ich dieselben in einigen Worten characterisiren. Seine erste Mittheilung über diesen Gegenstand machte J. A. R. Newlands in den „*Chem. News*" vom 30. Juli 1864. Es findet sich in jener Nummer eine Tabelle der Elemente derart zusammengestellt, dass Lücken in gewissen Gruppen auf fehlende Elemente deuten, so z. B. nächst zu Zink und Cadmium, welche Lücken seither durch Gallium und Indium bezüglich ausgefüllt worden sind; in der C, Si, Ti und Sn enthaltenden Gruppe war eine Lücke für ein Element, mit dem Atomgewicht 73, für das Mendelejeff in der Folge die Bezeichnung Eka-Silicium vorgeschlagen hat.

Bald hierauf machte Newlands in demselben Journale die Angabe, dass wenn man die Elemente in der Ordnung ihrer Atomge-

wichte arrangirt, das achte Glied, von irgend welchem Elemente gerechnet, gewisse physikalische Aehnlichkeiten mit dem ersten Gliede besitzt, und er nannte — in einer spätern Mittheilung — dieses eigenthümliche Verhältniss der Elemente zu einander das „Gesetz der Octaven."

Der jüngsten Nummer der „Chem. News" entnehme ich die folgende Mittheilung von L. Thompson über „Ponsaelion" und „Cyanon". Beim Schütteln einer Lösung von Cyanquecksilber in Aetzkali mit Schwefelkohlenstoff entsteht eine weisse Trübung, die rasch durch Gelb, Braun und Grau in Schwarz übergeht. Nach 24stündigem Stehen ist der Niederschlag scharlachroth; ein Ueberschuss von Aetzkali beschleunigt die Umwandlung. Die Substanz, deren Analyse zur empirischen Formel HgS_3CH führt, wird nur von Königswasser oder chlorentwickelnden Flüssigkeiten angegriffen. Verfasser nennt den neuen Farbstoff „Ponsaelion", hergeleitet von *Pons Aelii*, dem alten Namen von Newcastle-on-Tyne.

Verfasser wurde zur obigen Darstellungsweise durch die Beobachtung geleitet, dass beim Durchpassiren von an Schwefelkohlenstoff reichem Leuchtgas durch eine alkalische Lösung von Cyanquecksilber die vorerwähnten Erscheinungen auftreten, und dass diese ganz allein auf Rechnung der Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs zu setzen sind. Wird der Niederschlag, so lange er noch weiss ist, gesammelt, gewaschen und getrocknet, so erweist sich derselbe bei selbst gelindem Erwärmen als heftig explosiv. Diese Substanz ist noch nicht analysirt worden, scheint aber ein Gemisch zweier Körper zu sein, von denen einer Schwefel, der andere Cyan enthält. Dem letztern giebt Verfasser den Namen „Cyanon". In der Cyanverbindung kann das Quecksilber durch Kupfer ersetzt werden und das Kupfersalz ist ebenso explosiv als das ursprüngliche. Dies dürfte einen Aufschluss über die beim Löthen alter Gasometer so häufig vorkommenden Explosionen geben.

Dasselbe Journal bringt die folgenden zwei Notizen. Durch Zusatz einer kräftigen Lösung von Schwefligsäure zu einer Lösung von Brucin in Salpetersäure hat D. Lindo ein in violetten Nadeln krystallisirendes Salz erhalten. Die wässerige Lösung dieses Salzes absorbirt Sauerstoff aus der Luft und geht dadurch in Strecker's Cacothelin über.

Durch Behandlung von Chinolin mit Natriumamalgam — etwa 10 pCt. Natrium enthaltend — und Kochen des erhaltenen Oeles mit Salzsäure hat C. G. Williams die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2HC$ dargestellt. Bei Kochen mit dünner Salpetersäure des aus Lepidin mittelst Natriumamalgams erhaltenen Oeles gewann er eine nach der Formel $C_{20}H_{18}N_2HNO_3$ zusammengesetzte Substanz.

Ein für die Frage der Gültigkeit gewisser Patente wichtiger Process wird hier demnächst vor einem der höchsten Richter zur Verhandlung kommen. Der Inhaber des englischen Patentes hat gegen einige hiesige Verfertiger physikalischer Apparate, die Telephone ohne Befugniss verfertigen und verkaufen, gerichtliche Schritte eingeleitet. Die der Patentverletzung Angeklagten leugnen, sich eines derartigen Vergehens schuldig gemacht zu haben, insofern nämlich, ihrer Ansicht nach, das Patent ungültig wäre. Zwei Gründe werden für diese Ansicht angegeben. Dem einen zufolge wäre die Erfindung nicht neu; es treten Zeugen auf, welche behaupten, dass Sir Charles Wheatstone vor mehr als 20 Jahren vor der Königin und Prinz Albert telephonische Experimente ausgeführt hätte. Der andere, ungleich wichtigere, weil nicht specielle Grund ist, dass eine Entdeckung dieser Art gar nicht patentirt werden könne, weil sonst die Benutzung einer Naturkraft für 14 Jahre monopolisirt wäre.

---

130. W. Michler, aus Zürich.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 5. November und 3. December 1877 und 21. Januar 1878.

Hr. V. Meyer macht weitere Mittheilungen über Bestimmung von Dampfdichten, sowie über Einführung stickstoffhaltiger Radikale in Fettkörper. Beide Mittheilungen sind seitdem in diesen Berichten (X, S. 2065 und 2075) zum Ausdruck gelangt.

Hr. Lunge zeigt den Zulkowsky'schen Filtrirapparat vor und empfiehlt denselben zum filtriren bei grösseren Präparaten; ferner berichtet Hr. Lunge über die Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies und hat hierüber in diesen Berichten (X, S. 1824) schon nähere Mittheilung gemacht.

Die HH. V. Merz und Th. Diehl sind mit der Untersuchung von Abkömmlingen der Naphtalinsäure, ersterer und Hr. Tibiriçá mit dem Studium der Wechselwirkung von Kohlenoxyd und Natron-, bez. Kalikalk beschäftigt. Ueber die beiden Arbeiten ist schon direkt berichtet worden.

Hr. Merz besprach ferner, dass es gelingen sollte, Substanzen, wie Thonerde, Kieselerde u. s. w., welche erst im Knallgasfeuer flüssig werden, auch in grösseren Mengen zu schmelzen. Bis jetzt gebricht es hiezu an passenden Gefässen, denn die für Platinschmelzen so trefflichen Kalktiegel sind offenbar nicht zu gebrauchen. Nun ergeben zahlreiche Thatsachen, dass enorme Temperaturunterschiede durch blos sehr geringe Zwischenräume getrennt werden können. Dies zeigen u. u. die verschiedenen Formen des Leidenfrost'schen

Versuche, die Dissotionsexperimente von St. Claire-Deville in seinem *appareil des tubes chaud et froid*, dann die Möglichkeit glühende doch in Sand gepackte Kanonenkugeln in hölzernen Karren zu transportiren u. s. w.

Es sollten sich nun auch sehr streng flüssige Substanzen, welche jedoch die Wärme nicht sonderlich leiten dürfen, in einem selbst kalten, bez. in Wasser stehenden Platintiegel schmelzen lassen. Der Tiegel wäre mit einer Schicht der bezüglichen Substanz, z. B. Thonerde auszukleiden, in den *quasi* Thonerdetiegel käme die durch's Knallfeuer zu schmelzende möglichst compakte Thonerde. Die übrigen Vorrichtungen, incl. Deckel aus gebranntem Kalk blieben wie bei den Platinschmelzen.

Es ist nun anzunehmen, dass man im Innern des Tiegels durchaus flüssige, näher an den Wandungen blos gefrittete Thonerde habe und der Tiegel selbst nahezu kalt bleiben wird. Dass dem so sein dürfte, lassen ein paar kleine Versuche wenigstens sehr wahrscheinlich erscheinen, indem durch eine Knallgasflamme, wie sie für Verlesungszwecke dient, Thonerde (lockeres mit Wasser angerührtes, dann eingetrocknetes und ausgeglühtes Präparat) in einem kleinen Platinnapf, welcher in Wasser stand, sich schmelzen liess. Die Schmelzung gelang selbst in geringerem Abstande von den Platinwandungen, und erwärmte sich das Kühlwasser nur wenig.

Es wurden kleine Proben von geflossener und durch etwas Chromoxyd rubinroth gefärbter Thonerde vorgewiesen.

Hr. Merz äusserte den Wunsch, dass in Instituten, welche über hinlängliche, mächtige Knallgasbrenner verfügen, Versuche unternommen werden möchten, um auf dem angedeuteten Wege die strengflüssigsten bez. nur durch das Knallgasfeuer zu zwingenden Substanzen in grösseren Mengen zu schmelzen, die für den Fall des Erfolges sich bietenden Nutzanwendungen, so u. a. die dann mögliche ausgiebige Gewinnung werthvoller Mineralien sind leicht zu ersehen.

Platingefässe wären bei dem Schmelzen nicht erforderlich, solche aus Eisen würden denselben Dienst leisten, zudem liesse sich das Wasser, um einer mehr wie nöthigen Abkühlung vorzubeugen, durch relativ hoch siedende Flüssigkeiten, z. B. durch geschmolzenes Zink ersetzen. Uebrigens sollte, wenn im Verhältniss zur Knallgasflamme überwiegend grosse Mengen einer wenig leitenden Substanz genommen werden, die künstliche Eingrenzung des Schmelzraums nicht einmal nöthig sein, sie wird von selbst sich geben.

Noch wurde der Möglichkeit gedacht, bei Operationen mit dem Knallgasfeuer Kohlentiegel doch in einer indifferenten etwa Stickstoffatmosphäre anzuwenden. Von den Produkten der Wasserstoff- oder Kohlenoxydknallgasflamme liesse sich das Tiegelmaterial wohl grösstentheils durch starkes Imprägniren mit Stoffen wie Thonerde und Kiesel-

erde schützen — immerhin deren Unreducirbarkeit sogar im Knallgasfeuer vorausgesetzt.

Hr. Merz erwähnt schliesslich, dass man bei den gewöhnlichen Knallgasversuchen in Vorlesungen ein besonderes Gasometer für den Wasserstoff recht wohl entbehren kann. Ein grosser Wasserstoffentwickelungsapparat mit Hahn, um den Gasstrom beliebig zu reguliren, leistet durchaus dieselben Dienste — und ist so die Gefahr wenigstens einer grösseren Explosion vollständig ausgeschlossen. Vor seinem Eintritt in den Brenner wird der Wasserstoff zweckmässig durch einen kleinen Thurm mit Natronkalk geleitet und so von allenfalls mitgerissener Säure befreit.

Hr. Th. Diehl ist mit dem Studium einiger Derivate des Anthracens beschäftigt und hat hierüber schon direkt berichtet.

Hr. E. Schulze besprach die Eiweisszersetzung in Keimpflanzen. Er gab zunächst eine Uebersicht der Resultate, welche die von Pfeffer, v. Gorup-Besanez und von ihm selbst (in Verb. mit J. Barbieri und W. Umlauft) über diesen Gegenstand ausgeführten Arbeiten ergeben haben und knüpfte daran einige Vermuthungen über den wahrscheinlichen Verlauf des Zersetzungsprozesses Wenn die Eiweissstoffe in den keimenden Samen unter dem Einfluss von Fermenten zerfallen (was nach den Untersuchungen von v. Gorup-Besanez sehr wahrscheinlich ist), so sollte man erwarten, dass bei diesem Zerfall ein Gemenge derjenigen Amidosäuren entsteht, welche auch unter der Einwirkung gewisser, im Thierkörper vorkommender Fermente oder bei der Zersetzung durch Säuren aus den Eiweissubstanzen sich bilden (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc.) Allerdings sind diese Stoffe in verschiedenen Keimpflanzen nachgewiesen worden (Asparaginsäure und Glutaminsäure in Form von Asparagin und Glutamin); aber das Mengenverhältniss, in dem sie auftreten, erscheint auffallend. In den Lupinenkeimlingen z. B. findet man sehr grosse Mengen von Asparagin, während Leucin, Tyrosin und Glutamin bis jetzt nicht nachgewiesen sind und jedenfalls wohl nur in geringer Quantität vorhanden sein können; Kürbiskeimlinge dagegen enthalten viel Glutamin, aber nur Spuren von Asparagin u. s. w.

Der Vortragende macht nun darauf aufmerksam, dass vielleicht manche dieser Eiweisszersetzungsprodukte in den Keimpflanzen rasch zu Eiweiss regenerirt werden, die aus den Reserve-Eiweissstoffen der Samen sich bildenden Zersetzungsprodukte strömen nach den im Wachsthum begriffenen Theilen der Keimpflanzen hin und dienen hier zur Neubildung von Eiweiss; bei längerer Vegetation der Pflänzchen unter normalen Verhältnissen verschwinden schliesslich jene Zersetzungsprodukte vollständig aus denselben und vermögen sich desshalb in denselben nur in so geringer Menge anzuhäufen, dass ihr Nachweis auf Schwierigkeiten stösst. Wenn man in einer Keim-

pflanze irgend ein Eiweisszersetungsprodukt in sehr grosse Menge auftreten sieht (wie z. in den Lupinenkeimlingen das Asparagin), so wird man vielleicht daraus schliessen müssen, dass gerade dieses Produkt in der betreffenden Keimpflanze nur langsam zur Neubildung von Eiweiss verwendet wird, während die übrigen beim Eiweisszerfall entstandenen Stoffe rascher umgewandelt werden. Mit dieser Annahme stehen einige vom Vortragenden an Keimpflanzen gemachte Beobachtungen in Uebereinstimmung. In Lupinenkeimlingen, welche in stickfreiem Boden im Dunkeln erzogen wurden bis sie reich an Asparagin geworden waren, und welche man dann ans Licht brachte, erfolgte anfangs noch eine Zunahme des Asparagins; die Eiweissbildung schien in denselben in der ersten Periode nur auf Kosten anderer Eiweissgesetzungsprodukte stattzufinden. Erst nach mehrwöchentlicher Dauer der Vegetation begann das Asparagin abzunehmen.

Hr. C. Graebe sprach über den gegenwärtigen Stand der Aliziarinindustrie. Redner verweist bezüglich des Inhalts seines Vortrags auf den von ihm u. Liebermann verfassten Artikel in „Hofmann Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie."

Sitzung am 18. Februar 1878.

Hr. Lunge berichtet über die Siedpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration. Er wird darüber der Gesellschaft direkte Mittheilung machen.

Derselbe beschreibt eine Anzahl von Versuchen über die Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellaugen durch Salzsäure. Bekanntlich existiren dafür zwei verschiedene Verfahren, dasjenige von Mond und dasjenige von Schaffner. Bei dem ersteren treffen Schwefellauge und Salzsäure continuirlich in kleinen Mengen zusammen; bei dem letzteren werden durch schweflige Säure die Sulfurete der Lauge in Hyposulfite umgesetzt und diese dann durch Salzsäure zersetzt. Nach Mond (auch nach Stahlschmidt) bilden sich im letzteren Falle erhebliche Mengen von Trithionsäure und, durch deren Zersetzung Gyps, nach Schaffner hingegen rührt aller auftretende Gyps nur von einem Schwefelsäuregehalte der Salzsäure her. Die von Hrn. Lunge angestellten Versuche beweisen, dass unter allen Umständen, welche möglicherweise in der Praxis vorkommen können, keine Bildung von Trithionsäure erfolgt; diese tritt nur ein, wenn schweflige Säure längere Zeit mit unzersetztem Hyposulfit in Berührung steht, unter Umständen, wie sie bei Beobachtung der von Schaffner aufgestellten Regeln gar nicht vorkommen. Genaueres hierüber wird der der Verfasser in Dingler's Polyt. Journal veröffentlichen.

Derselbe berichtet auch über die Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure. (Cf. diese Berichte XI, 434.)

Hr. Gräbe berichtet über einen neuen Farbstoff, der von der badischen Amilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen seit Anfang dieses Jahres fabricirt und unter dem Namen Alizarinblau[1]) in den Handel gebracht wird. Angeregt durch die Mittheilung von Proudhomme über Einwirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Alizarin und Nitroalizarin ist es Hrn. H. Brunck in der badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen, obigen blauen Farbstoff zu isoliren und technisch darzustellen. Das Alizarinblau kommt in Form eines dünnen, bräunlich violetten Teigs in den Handel und ist ähnlich anzuwenden wie Alizarin. Wegen seiner Schwerlöslichkeit, seiner grossen Neigung unlösliche Kalkverbindungen zu bilden, ist es etwas schwieriger aufzufärben und aufzudrucken, wie Alizarin. Das Auffärben wird durch einen geringen Zusatz von Seifenlösung zum Bade sehr erleichtert. Beim Aufdruck mit den gewöhnlich angewandten Eisensalzen kommt der Farbstoff ungenügend zur Geltung.

Hrn. Brunck ist es aber gelungen, durch Aufdruck mit gelbem Blutlaugensalz den Eisenlack in gewünschter Reinheit zu fixiren.

Mit Kalk-, Baryt- und Eisensalzen bildet das Alizarinblau grünliche, blaue, mit Thonerde röthlichblaue, mit Chromoxyd blauviolette und mit Zinn rothviolette Lacke. Stoffe, die mit den genannten Körpern gebeizt sind, nehmen entsprechende Färbungen an; die mit Eisen erhaltenen Nüancen sind denen des Indigo sehr ähnlich. Die mit Alizarinblau hervorgebrachten Farben zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Beständigkeit aus; sie werden weder durch Seifenlösungen, noch Chlorkalklösungen verändert. Aehnlich wie der Indigo lässt sich der neue Farbstoff in alkalischer Lösung reduciren.

Mit Zinkstaub, hydroschwefliger Säure oder Traubenzucker erhält man bei Gegenwart eines Alkalis eine gelbbraune Lösung, aus der sich das Alizarinblau durch Einwirkung der Luft mit schön blauer Farbe ausscheidet. Ungebeizte Stoffe, in jene Küpe gebracht, färben sich an der Luft blau.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man den Farbstoff in metallglänzenden, braunvioletten Nadeln. Dieselben schmelzen gegen 270° C. bilden höher erhitzt orangerothe Dämpfe, welche sich in Form blauschwarzer Nadeln condensiren. In Wasser ist das Alizarinblau beinahe unlöslich, in Benzol und Alkohol löst es sich ziemlich schwer mit rother Farbe, leichter in Eisessig, doch wird es beim Kochen mit letzterem verändert. Mit Schwefelsäure bildet es gleichfalls eine rothe Lösung. Mit verdünnten Alkalien entstehen grünblaue Lösungen, aus

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris 1877, II, 62.

denen durch einen Ueberschuss von Alkali die Salze des Alizarinblaus gefällt werden. Das Alizarinblau ist ein stickstoffhaltiger Körper, über dessen Beziehungen zum Alizarin, wie seine eigenthümliche Bildungsweise der Vortragende erst Bestimmtes mittheilen will, wenn die begonnene analytische Untersuchung abgeschlossen ist.

131. Bericht über Patente.

In Bezug auf die Sodafabrikation ist heute über drei Erfindungen zu berichten, welche neuere Verfahrungsarten betreffen. Hr. Th. Gerlach in Kalk bei Deutz (D. P. 459, v. 7. Aug. 1877) zersetzt die ammoniakalischen Destillationsproducte von Gaswasser durch Glaubersalz oder Chilisalpeter und gewinnt Soda neben schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak. Da dies Verfahren schon früher landesrechtlich patentirt war, so ist es auch schon öfter beschrieben, ausführlich in Dingl. pol. J. 1877, Bd. 223, S. 82. Wir wollen hier nur kurz bemerken, dass es das Ammoniak-Soda-Verfahren ist, in welchem das Natriumchlorid durch Natriumsulfat oder -Nitrat ersetzt ist. Die Erfindung bezweckt in erster Linie die Verwerthung von Gaswasser, also die Darstellung von Ammoniaksalzen. in zweiter die von Soda. In dem concentrirten Destillat des Gaswassers — Ammoniumcarbonat — wird Glaubersalz oder wasserfreies Sulfat gelöst, und es wird Kohlensäure eingeleitet. Nachdem alles Bicarbonat ausgefallen ist, wird aus diesem Soda dargestellt und die gewonnene Kohlensäure wieder benutzt. Die Lösung enthält Ammoniumcarbonat, unzersetztes Natriumsulfat und Ammoniumsulfat. Ersteres wird durch Destillation wieder gewonnen. Bei weiterem Eindampfen der Lösung würde das Doppelsalz $NH_4 NaSO_4 + H_2O$ auskrystallisiren. Es wird aber die Lauge über diesen Concentrationsgrad hinaus weiter eingedampft. Dann scheidet sich wasserfreies Natriumsulfat aus, welches stark ammoniumsulfathaltig ist und wieder in den Kreislauf der Fabrikation zurückgelangt. Das Eindampfen geschieht in einem System von Kesseln, in denen die Lauge immer mehr an Ammoniumsulfat angereichert wird und in deren letztem dieses Salz in ziemlich reinem Zustand umkrystallisirt. Analog ist das Verfahren, wenn statt Glaubersalz Kochsalz oder Chilisalpeter angewendet wird. Man erhält dann Salmiak, bezw. Ammoniumnitrat.

Ein Patent von Hrn. Henr. Bollmann Condy in London (Engl. P. 1536, v. 19. April 1877) betrifft das schon öfter patentirte Verfahren der Darstellung von Soda aus Natriumsulfid. Dieser, durch Reduction aus Sulfat gewonnene Körper wird krystallisirt (mit 67 pCt. Wasser) angewendet. Es wird in einen geschlossenen Raum auf einen durchlöcherten Boden gebracht. In diesem Raum befinden

sich unten zwei Oeffnungen, von denen die eine zum Zulass der Kohlensäure, die andere zum Ablass der durch die Gegenwart des Krystallwassers entstehenden Sodalösung dient. Ferner sind oben zwei Oeffnungen, eine zum Fortleiten von Schwefelwasserstoff, die andere zur Entnahme von Proben. Nach vollendeter Umwandlung wird aus dem Bicarbonat wieder Kohlensäure gewonnen. Der Schwefelwasserstoff wird entweder zu schwefliger Säure verbrannt, oder zur Gewinnung von Schwefel oder von Schwefel und Schwefeleisen in eine Eisenoxydullösung geleitet. Bei Anwendung von Eisenchlorid wird die entstandene Eisenchlorürlösung mit Magnesia gefällt, der Eisenoxydulniederschlag oxydirt und in Salzsäure gelöst. Diese gewinnt man aus dem Chlormagnesium durch Abdampfen der Lösung und Behandeln der trocknen Masse mit Dampf. Will man Bittersalz darstellen, so setzt man Ferrisulfat an Stelle des Eisenchlorids.

Eine Abänderung des Hargreaves-Verfahrens zur Darstellung von Sulfat ist den HHrn. Storr Best und Rich. Morris in Doncaster patentirt worden (Engl. P. 1402, v. 10. April 1877). Die Erfinder lassen Schwefligsäuregas aus einem Pyritofen in den unteren Theil eines Gloverthurmes treten (ohne Luft?). Vom obern Theil desselben rieselt eine Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung (!) dem Gasstrom entgegen und unten soll die Sulfatlösung ausfliessen. Das oben austretende Salzsäuregas wird in Absorptionsgefässe geleitet.

J. Lowthian Bell in New-York (Engl. P. 1413, v. 11. April 1877). Verbesserungen in der Eisen- und Stahlfabrikation. Die Erfindung des berühmten Eisenfabrikanten sucht die oft ventilirte Frage der Entfernung des Phosphors aus dem Eisen zu lösen. Das vom Hohofen kommende Flusseisen wird mit Eisenoxyd behandelt — natürlichem Erz oder in Form von Schlacken und Nebenproducten vom Puddelprocess — behandelt. Das Eisenoxyd darf natürlich keinen oder nur wenig Schwefel und Phosphor enthalten. Das Eisenoxyd wird in einem Cupolofen geschmolzen, wobei die Temperatur nicht so hoch steigen darf, dass dasselbe zu Metall reducirt wird. Sollte es so rein sein, dass es leicht reducirbar ist, so sind Kieselsäure oder Silicate hinzuzusetzen, um die richtige Temperatur inne zu halten. Diese sollte die Schmelzhitze des Flusseisens nicht übersteigen. Dieses wird dann mit dem geschmolzenen Eisenoxyd in einem Danks'schen oder Crampton'schen revolvirenden Oefen zusammengebracht. Die Hitze darf nicht so hoch steigen, dass der Kohlenstoff aus dem Eisen schnell abgeschieden wird. Es ist wesentlich für den Erfolg, dass der Phosphor möglichst vollständig oxydirt werde, ehe der Kohlenstoff angegriffen wird. Mit dem Phosphor wird auch der grösste Theil Silicium und Schwefel abgeschieden. Die Menge Eisenoxyd soll so gross sein, dass, wenn es allen Phosphor aufgenommen hat, dasselbe nicht über 7 pCt. davon enthält. Nach 5 bis 10 Minuten ist die Abscheidung des

Phosphors vollendet und das Eisen wird abgelassen und zwar direct in den Ofen, in welchem es in Schmiedeeisen oder Stahl umgewandelt wird. Bleibt das Oxyd so lange mit dem Eisen in Berührung, dass dieses durch Abnahme des Kohlenstoffgehaltes in Stahl oder Schmiedeeisen verwandelt wird, so muss dasselbe jedenfalls entfernt werden, bevor die Hitze bis zum Schmelzen des Stahls oder bis zur Schmiedbarkeit des Eisens gesteigert wird, weil sonst eine beträchtliche Menge Phosphor in das Eisen zurückgeht.

John Hollway in London (Engl. P. No. 1465, v. 14. April 1877). Erzeugung von Silicium-Metallen. Es werden zusammengesetzte metallische Koks (compound coke) erzeugt, welche beim Schmelzen die Silicium-Legirung liefern. Es ist dies wichtig für die Darstellung von Siliciumeisen und Silicium-Ferromangan. Manganerze oder Eisenerze werden mit Kieselsäure oder kieselhaltigen Stoffen, Bitumen und Kohle innig gemischt und verkokt. Erforderlichenfalls werden Kalk, Thonerde u. dgl. Körper, die zur Schlackenbildung Veranlassung geben würden, aus den Materialien vorher entfernt. Beim Schmelzen reducirt dann der innig angelagerte Kohlenstoff die Kieselsäure sowohl wie die Metalloxyde und veranlasst die Bildung der Siliciumlegirung.

Nach Hrn. John Unwin in Sheffield (Engl. P. 1548, v. 20. Apr. 1877) wird eine Nickellösung für galvanische Vernickelungen folgendermaassen bereitet und in gutem Zustand erhalten. Nickel wird in einem Gemisch von 3 Raumtheilen starker Salpetersäure (1.400 Vol. Gew.) 1 starker Schwefelsäure (1.840 Vol. Gew.) und 4 Wasser gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Nickelsulfat wird in Wasser gelöst, und die Lösung wird mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfat vermischt. Es fällt dann das Doppelsalz krystallisirt aus. Dies wird vortheilhaft noch einmal in Wasser gelöst und wieder mit Ammoniumsulfat gefällt. Von diesem Salz wird eine leicht saure oder alkalische wässrige Lösung von 1.030 Vol. Gew. als Vernickelungsbad hergestellt. Wenn das Bad schlecht geworden ist, so wird es aufgebessert durch Zusatz von Ammoniakalaun oder schwefelsaurer Thonerde und Trennung von dem entstandenen Niederschlag.

Um geringe Mengen Silber aus Kupferlösungen abzuscheiden, fällt Hr. Erh. Ludw. Mayer in Glasgow dieselben mit einer Lösung von Leim und Jodkalium. Die Kupferlösung kann höchst concentrirt sein und braucht nur wenige Tausendstel Procent Silber zu enthalten. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die Lösung mit ein wenig Tannin versetzt, wodurch noch ein geringer Niederschlag entsteht. Die Niederschläge werden mit verdünnter Säure gewaschen, der gleichen, welche auch zur Lösung der Kupfererze benutzt wird, um die darin enthaltenen Kupferverbindungen zu entfernen. Dann wird der Nieder-

schlag nach Neutralisirung der Säure mit Kalk in einer rotirenden Trommel mit Alkalisulfiden behandelt. Die Lösung, welche Sulfate, Chloride und Jodide enthält, wird zur Fällung neuer Mengen Silber benutzt. Die Behandlung mit Alkalisulfid wird so lange fortgesetzt, bis alles Jod entfernt ist. Die entstandenen Sulfide von Silber, Blei etc. werden auf Silber verarbeitet. Der in diesem Verfahren angewendete Leim kann durch Eiweissstoffe wie Blut u. dergl. ersetzt werden.

Auf dem ausserordentlich fruchtbaren Felde der Leucht- und Heizstoffe sind wieder viel Patente erwachsen, von denen wir nur einige kurz erwähnen.

Hr. Silas C. Salisbury in New-York, Verfahren und Apparate zur Leuchtgasbereitung (Ver. St. P. 187734, v. 15. Aug. 1876). Ueberhitzter Dampf wird unter starkem Druck in flüssige Kohlenwasserstoffe geleitet. Die zerstäubten Flüssigkeiten werden in einen Strom heisser Luft geblasen, und die so geschwängerte Luft hat zur vollständigen Vergasung der Kohlenwasserstoffe eine Reihe von Retorten zu passiren.

Die HH. Joshua und James Kidd in London (Engl. P. 1587, v. 24. April 1877) carburiren Gas und Luft mit den Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe. Die Verbesserungen beziehen sich besonders auf die Erhitzung der Röhren, welche das carburirte Gas zu passiren hat und auf die Regulirung der Wärme an dem Carburirgefäss.

Hr. W. Karr in Frostburg, Md. (Ver. St. P. 187866, v. 29. Jan. 1877), vermeidet die Anhäufung von Kohle in Leuchtgas-Retorten dadurch, dass diese zuerst mit einer geringen Menge halb-bituminöser (semi-bituminous) Kohle und dann vollends mit bituminöser Kohle chargirt werden. Das Gas — meist Wasserstoff — aus jener verbindet sich mit dem kohlereichen Theer aus dieser und verhindert dadurch dessen Ablagerung an den Retortenwänden.

Hr. S. Cabot in Boston, Mass. (Ver. St. Pat. 187508, v. 31. Dec. 1876, stellt künstliches Brennmaterial her aus verbrauchten Farbehölzern, Sägemehl oder anderen pflanzlichen Abfallstoffen, die mit Kohlentheer oder fein gepulverten Asphalt-Rückständen vermischt werden.

Eine Composition zum Appretiren von Hrn. N. Crabtree in Fall River, Mass. (Ver. St. P. 187218, v. 13. Nov. 1876), besteht aus Stärke, Seife, Glycerin und Wasser.

Hr. John Joyes in Plaistow (Engl. P. 1474, v. 14. April 1877) übt ein Verfahren zum Conserviren von Fleisch, Fischen, Gemüse u. dgl. in der Weise aus, dass durch den Raum, in welchem sich die Substanzen befinden, ein rapider Luftstrom geht und dass zugleich ein feiner Regen einer Salzlösung auf dieselbe gespritzt wird, wodurch sie sich bei niedriger Temperatur alsbald mit einer Salzkruste bedecken.

Hr. J. A. Kohressen in Alleghany, Pa. (Ver. St. P. 187644, v. 20. Sept. 1876), benutzt zum Conserviren eine aus Alaun, Zucker, Salpeter, Kochsalz, Soda und Wasser bestehende Masse.

Hr. Pietro Toninetti in Hamburg (D. P. 590, v. 31. Juli 1877) bedient sich zur Conservirung anatomischer Präparate einer Lösung, die aus 1000 Gr. Spiritus, 50 Gr. Benzoësäure und 50 Gr. Aether zusammengesetzt ist und in das Präparat injicirt wird. Durch Injection warmer Luft wird dasselbe getrocknet.

Ein Biermaischverfahren von Hrn. Vict. Griessmayer in München (D. P. 671, v. 28. Aug. 1877) besteht darin, dass von der ganzen Schüttung nur $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ eingemaischt werden, dass der Rest nach Kochung einer Dickmaische und darauf folgender Erniedrigung der Temperatur auf 70° bis 67° zugesetzt wird, worauf die ganze Maische binnen $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde auf die Temperatur von 65° gebracht wird; die Nachgüsse werden hierbei nur mit Temperatur von 80° bis 90° gemacht.

Ein Bierextract stellt Hr. Emery Lockwood (Vict. P. 2347, v. 7. März 1877) in der Weise dar, dass er Bier von beliebigem Gährungszustande der Destillation unterwirft. Nachdem aller Alkohol abdestillirt ist, wird die Masse zum Extract eingedampft, in hermetisch verschliessbare Gefässe gebracht und mit dem rectificirten Alkohol versetzt. Zum Gebrauch wird die Masse mit reinem oder gashaltigem Wasser gemischt.

Die den Lesern der Berichte wohlbekannte Darstellung des Vanillins ist Hrn. W. Haarmann in Holzminden für das Reich patentirt worden (D. P. 576, v. 13. Juli 1876).

Ein dem Hrn. A. Plantrou in Reims patentirtes Verfahren (D. P. 543 u. 108, v. 21. u. 5. Aug. 1877) zum Entfetten und Reinigen der Textilstoffe kann ebensowohl auf gefärbte, wie ungefärbte Waaren angewendet werden. Es ist kein Carbonisirverfahren, d. h. die anhängenden Strohtheilchen und Kardehacheln werden nicht durch chemische Einwirkung verändert. Die Stoffe werden mit Wasserglas behandelt. Dadurch werden die vegetabilischen Unreinigkeiten hart, zerreiblich und abstäubbar. Da die Einwirkung eine rein mechanische ist, so lässt sich das Wasserglas durch viele andere Körper ersetzen.

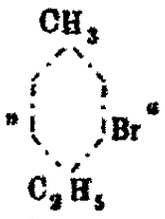
Eine Composition zum Einfetten von Wolle von den HH. Jüngst und Heinzerling in Biedenkopf (D. P. 538, v. 17. Aug. 1877), welche die Erfinder „Olival" nennen, besteht aus einem Gemisch von 1 Gewth. Colophonium, 1 Th. Ammoniak und 10 Th. Wasser diese gallertartige Masse wird mit dem gleichen Gewicht eines der bisher gebrauchten fetten Oele und $\frac{1}{100}$ Gewth. Glycerin vermischt.

Hr. J. W. Bartlett in Moline, Ill. (Ver. St. P. 187245, v. 4. Nov. 1876), stellt eine Schmierseife aus Regenwasser, Kalk, Aetznatron, Potasche, Chlorkalk, Oel und Fett her.

Ein dem Hrn. W. Reissig in Darmstadt patentirter abwaschbarer Anstrich für Wände, Decken, Kellerräume u. dgl. besteht aus einer Auflösung von 50 stearinsaurem Natron in 1000 Spiritus von 66 Grad. Der Masse können Farbstoffe zugesetzt werden.

Die HH. J. Jackson und Rand. Mellor in London (Engl. P. 1405, v. 11. April 1877) haben einen Verdampf- und Destillirapparat construirt. In einem grossen, die Flüssigkeit enthaltenden Gefäss befindet sich eine Trommel, die zum Theil in die Flüssigkeit eintaucht. Dieselbe ist mit Eimern versehen, welche bei der Drehung der Trommel die Flüssigkeit herausheben und oben angekommen wieder ausfliessen lassen. Durch den oberen Raum des Gefässes, also durch die fallende Flüssigkeit, streicht erwärmte Luft und beladet sich mit Dampf. Nach dem Austritt der Luft kann durch Abkühlung derselben die Flüssigkeit wiedergewonnen werden.

Berichtigungen.

Heft 2, Seite 224, Zeile 7 v. o. lies: „Bromäthyltoluols“ statt „Aethyltoluols“.
- - 224, - 13 v. o. lies: „irgend“ statt „Agens“.
- - 227, - 7 v. o. lies: „  “ statt „  “.
- - 229, - 12 v. o. lies: „Reactionen“ statt „Reaction“.
- - 230, - 2 v. u. lies: „22.73“ statt „23.73“.
- - 233, - 17 v. u. lies: „Dioxybenzoësäuren“ statt „Dioxybenzoësäure“.

Nächste Sitzung: Montag, 25. März 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 25. März 1878.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende verliest eine Seitens des Rectors der Universität Pavia an die chemische Gesellschaft ergangene Einladung zur Theilnahme an der Enthüllungsfeier des Voltadenkmals, welche am 28. April zu Pavia stattfindet.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden ernannt die Herren:

Dr. Adolf Fick, Prof. d. Physiologie in Würzburg;

Allen B. Howe,
Emilius Hoffmann,
Jul. Schneider-Mundt,
Archibald Muir,
} Chem. Laborat. der Universität Strassburg i. E.;

Dr. E. Weickert, Assistent,
O. Mühlhäuser,
E. Trumpler,
} Polytechnicum, Stuttgart;

Dr. med. E. S. Wayne, Cincinnati, Ohio;

E. Niese, p. Adr. F. O. Matthiessen und Wiechers in Jersey City U. S. A.;

Herm. Buchler, Braunschweig (Chininfabrik);

Osc. Bernheimer in Wien VII, Neubaugasse 76.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Hoogewerff, Lehrer an der höheren Bürgerschule in Rotterdam (durch W. A. Dorp und C. Liebermann);

Dr. Aug. Clemm, Director d. bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (durch C. Liebermann und F. Tiemann);

Prof. Rud. Witthaus, New York (durch Ch. A. Doremus und F. Tiemann);

Dr. Aug. Bělohoubek, Assist. am chem. Univ.-Laborat., Prag (durch Raýman Boluslav und Dr. M. Nevole);

Paul Juncker, Lehrer in Dülken (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Hermann Goldenberg. Ueber das Benzoïn und seine Derivate. Inaug.-Dissert. Würzburg 1873.

Friedrich Kessel. Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethyliden-Oxychlorid. Inaug.-Dissert. Würzburg 1874.

Julius Bonné. Ueber Benzoylacetessigester und Acetonacetessigester. Inaug.-Dissert. Würzburg 1874.

Ludwig Medicus. Zur Constitution der Harnsäuregruppe. Inaug.-Dissert. Tübingen 1874.

F. Louis Ehrlich. Ueber Benzylacetessigester. Inaug.-Dissert. Würzburg 1875.

C. Felix Herrmann. Ueber das Einwirkungsprodukt der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäure-Aethylester. Inaug.-Dissert. Tübingen 1875.

Hermann Rohrbeck. Ueber Alphamethyl-Betaoxy-Buttersäure und Alphamethyl Crotonsäure. Inaug.-Dissert. Würzburg 1875.

F. Wilhelm Homann. Quercit ein fünfsäuriger Alkohol. Inaug.-Dissert. Würzburg 1875.

Ernst Waldschmidt. Ueber Alphaäthyl-Betaoxybuttersäure und Aethyl-Crotonsäure. Inaug.-Dissert. Würzburg 1875.

Richard Saur. Ueber Aethylmethyl-Essigsäure. Inaug.-Dissert. Würzburg 1875.

Max Conrad. Beiträge zur Geschichte des Acetessigesters. Inaug.-Dissert. Würzburg 1875.

Leonhard Limpach. Ueber die Oxydations-Produkte der Stearolsäure. Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.

Carl Wolff. Ueber Diallylacetessigester und seine Derivate. Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.

Georg Warnecke. Beiträge zur Kenntniss der Aluminate. Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.

Carl Huggenberg. Ueber Alphaäthyl-Acetbernsteinsäure-Ester und Aethylbernsteinsäure. Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.

Wilhelm Rohn. Ueber Isamylmethylketon, Isamylmethylcarbinol und Isobutylessigsäure. Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.

August Rücker. Zur Geschichte der Methylcrotonsäure. Inaug.-Dissert. Tübingen 1877.

Max Baswitz. Die Oxydationsprodukte des Acetessigesters und einiger seiner Derivate. Inaug.-Dissert. Tübingen 1877.

Emil Zeitschel. Beitrag zur Ortsbestimmung zweifach substituirter Benzole. Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.

Heinrich Schnapp. Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure. Inaug.-Dissert. Würzburg 1877.

A. Heinrich Goldberg. Ueber Paraoxysalicylsäure. Inaug.-Dissert. Dresden 1878.

(Vorstehende Dissertationen sind ein Geschenk von Hrn. H. Wislicenus.)

C. L. Reimer. Ueber Aldehyde mehrbasischer aromatischer Oxysäuren. Inaug.-Dissert. Berlin 1878. (Vom Verf.)

Sechs technologische Wandtafeln:

1) Bessemerstahl-Fabrikation von A. v. Kerpeli.
2) Gloverthurm und Einrichtung der Schwefelsäurefabrik in Aussig von M. Schaffner.
3) Ammoniak-Eismaschine von J. Carré.
4) Bierbrauerei, Sudhaus, von G. Noback.
5) Salzsäure-Condensation für einen Sulfatofen von M. Schaffner.
6) Zucker-Fabrikation.

(Von dem Chem.-physikal. Institut von Lenoir & Forster in Wien.)

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

132. W. Thörner: Ueber einen in einer Agaricus-Art vorkommenden chinonartigen Körper.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Auszeichnen von getrockneten und nachher zerriebenen *Agaricus atrotomentosus*[1]) mit Aether erhält man eine prachtvoll weinrothe Flüssigkeit, aus der durch Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers eine dunkelbraune, glänzende Krystallmasse erhalten wird. Das Extrahiren des Schwammes mit frischen Mengen Aether wird so lange fortgesetzt, bis die Abgüsse fast farblos erscheinen. Die Krystallmasse wird dann zur weiteren Reinigung mit Alkali ausgekocht, wodurch der zu beschreibende Körper gelöst wird, die Beimengungen und Unreinigkeiten aber zurückbleiben und nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernt werden können. Die alkalische Lösung wird hierauf mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt und die ganze Operation, wenn nöthig, einige Mal wiederholt. Durch Umkrystallisiren des Filterrückstandes aus kochendem Alkohol oder besser kochenden Eisessig lässt sich der neue Körper leicht rein erhalten. Er stellt dann dunkelbraune, metallisch glänzenden Blättchen dar, die sich in kochendem Alkohol oder Eisessig mit schön weinrother, in Alkalien mit grüngelber Farbe lösen.

Dieser Farbstoff ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beim Erkalten der essigsauren Lösung krystallisirt er fast vollständig in dunkelbraunem, fächerförmig aneinandergelegten Blättchen wieder aus, die unter dem Mikroskop als gelbe, sehr dünne, scheinbar rhombische Tafeln erscheinen. Aus der alkoholischen Lösung dagegen wird derselbe nach dem Erkalten nur durch Zusatz von Wasser vollständig gefällt. In Alkalien löst sich der Körper mit gelber bis schmutzig grüngelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als gelbbraune, amorphe Masse wieder gefällt. Die Verbindung schmilzt unter Verkohlung erst oberhalb der Thermometergrenze, wobei gelbe Dämpfe und ein unangenehmer brenzlicher Geruch wahrnehmbar sind. Sie sublimirt sehr schwer in mikroskopisch kleinen, gelben Tafeln.

---

[1]) Dieser Schwamm („Sammtfuss") kommt im Herbste in Tannenwaldungen, besonders gern an alten Strünken, in schönen, bis über 6 Zoll grossen Exemplaren von rothbrauner Farbe und gelblichen Lamellen ziemlich häufig vor.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung dieses Körpers in sehr geringer Menge ein Alkali oder am besten Ammoniak, so nimmt die anfänglich rothe Flüssigkeit eine prachtvoll violette Farbe an, und es krystallisiren beim langsamen Verdunsten unter Entfärbung kleine, grüne Nadeln aus. Diese lösen sich beim Kochen mit verdünntem Alkohol wiederum mit violetter Farbe. Steigert man allmälig den Zusatz von Alkali, so geht die violette Lösung durch dunkelblau, grün in gelb über.

Beim Kochen der alkalischen Lösung mit Zinkstaub unter Abschluss der Luft tritt, wie es scheint, unter Entfärbung der Flüssigkeit Reduction ein. Bei Zutritt der Luft wird jedoch die entstandene Verbindung sofort wieder oxydirt, wie das schnelle Auftreten der ursprünglichen gelbgrünen Farbe beweist. Saures schwefligsaures Kali hingegen wirkt auf den vorliegenden Körper nicht, oder doch nur sehr schwer ein.

Nach den vorstehend beschriebenen Beobachtungen scheint hier ein chinonartiger Körper vorzuliegen.

Die Verbrennungen der bei 110—20° C. getrockneten Verbindung im Sauerstoffstrom ergaben folgende Resultate:

C	64.13	64.37	64.60	64.90 pCt.
H	4.18	4.18	4.32	4.04 -

	$C_{11}H_8O_4$ verlangt	Gefunden in Mittel
C	64.7 pCt.	64.50 pCt.
H	3.9 -	4.18 -
O	31.4 -	31.32 -

Um das Vorkommen und die Anzahl der Hydroxyl- resp. Phenolhydroxylgruppen in der neuen Verbindung festzustellen, wurde der Essigsäureäther dargestellt. Derselbe entsteht sehr leicht durch Kochen des Chinons mit der 4—5 fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, oder noch besser bei Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren auf 140—50° C. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in gelben Krystallen fast quantitativ aus und kann durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig leicht rein erhalten werden. Er stellt dann kleine, rothgelbe, scheinbar rhombische Tafeln und Blättchen dar und schmilzt bei 238—340° C. zu einer dunkelbraunen, amorphen Masse.

Bei 110—120° C. getrocknet, ergab dieser Körper bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom nachstehende Zahlen:

C	62.62 pCt.	62.71 pCt.
H	4.51 -	4.41 -

	$C_{11}H_6O_2(O_2C_2H_3)_2$ verlangt	Gefunden in Mittel
C	62.50 pCt.	62.66 pCt.
H	4.16 -	4.36 -
O	33.34 -	32.98 -

Nach diesen Analysen scheinen in der Verbindung zwei Phenolgruppen zu existiren und demnach ein Dioxychinon: $C_{11}H_6.O_2.(OH)_2$ vorzuliegen, welches sich wohl am einfachsten als ein Derivat eines Kohlenwasserstoffs: $C_{11}H_{10}$ auffassen lässt.

Ueber die Natur dieses Kohlenwasserstoffs habe ich jedoch bis jetzt noch keine Beobachtungen anstellen können. Bei der zur Darstellung desselben vorgenommenen Destillation des in Rede stehenden Chinons mit Zinkstaub findet unter Auftritt sehr grosser Mengen Wasserstoff und Abscheidung von Kohle eine tief gehende Zersetzung statt, und es werden nur sehr geringe Mengen eines krystallisirenden Körpers erhalten, der noch nicht näher untersucht werden konnte.

Dass dieser Farbstoff in seiner ganzen Menge schon als solcher in dem Schwamme enthalten ist, möchte ich bezweifeln. Ich glaube eher annehmen zu dürfen, dass das Chinon fertig gebildet nur an der Oberfläche des Schwammes, besonders im Hute, als färbendes Medium vorkommt, im Innern, im Fleische des Schwammes hingegen noch als ein entsprechendes, farbloses Hydrochinon enthalten ist, welches dann bei der Verarbeitung des Pilzes, bei dem Extrahiren mit Aether u. s. w., durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydirt wird. Versuche, welche ich baldmöglichst in Angriff zu nehmen gedenke, werden hierüber hoffentlich einiges Licht schaffen. Auch die Frage, ob der beschriebene Farbstoff nur dem *Agaricus atrotomentosus* eigenthümlich ist, oder auch noch in anderen Pilzen und Schwammarten vorkommt, werde ich, wenn möglich, zu beantworten suchen.

Auch auf einige andere in den Schwämmen vorkommenden Stoffe habe ich bei diesen Untersuchungen mein Augenmerk gerichtet. So ist es mir gelungen, aus dem beschriebenen Schwamme, sowie auch aus *Ag. bulbosus* (Knollenblätterschwamm) und *Ag. integer* (Speitaubling) bis jetzt allerdings nur in geringer Menge schön krystallisirende Platindoppelsalze und hieraus ebenfalls gut krystallisirende salzsaure Salze basischer Körper darzustellen. In dem zuletzt genannten Schwamme fand ich noch in grosser Menge Mannit vor, der durch Krystallform, Schmelzpunkt 165—166° C. und Geschmack leicht erkannt werden konnte.

Im grössern Massstabe sollen diese Untersuchungen im kommenden Herbste im hiesigen Laboratorium fortgesetzt und auch auf andere Schwammarten ausgedehnt werden.

Marburg, den 15. März 1878.

133. Friedrich C. G. Müller: Untersuchungen über den Bessemerprocess.

(Eingegangen am 6. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Güte des Hrn. Haarmann, Directors des Eisen- und Stahlwerks Osnabrück, habe ich unbeschränkte Gelegenheit gehabt, den Bessemerprocess gründlich zu studiren. Die Resultate meiner bisherigen Arbeiten erlaube ich mir in den folgenden Abhandlungen, welche in engem Zusammenhange stehen und sich gegenseitig ergänzen, zu veröffentlichen. Zuvor ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Schemmann, dem Ingenieur des Werks, zu danken für die gütige und offene Mittheilung seiner reichen Erfahrungen und seines sichern Urtheils.

I. Der metallurgische Process im Converter.

Zur Einleitung sei es gestattet, eine kurze Beschreibung des Bessemerprocesses zu geben, wie sie in jedem ausführlichen chemischen Lehrbuch zu finden ist [1]). Das in Anwendung kommende Rohmaterial ist dunkelgraues Roheisen, welches nicht über 0.18 pCt. Phosphor und wenig mehr Schwefel und Kupfer enthalten darf. Unerlässlich, also charakteristisch, für das Bessemerroheisen ist ein namhafter Siliciumgehalt von 1.5 — 3.0 pCt. Von diesem Material gelangen etwa 7500 K, entweder im Cupolofen möglichst heiss eingeschmolzen, oder bei Werken, deren Disposition es gestattet, direct aus dem Hohofen, in den Converter. Mit Hülfe starker Gebläse wird dann unter ca. $1\frac{1}{2}$ Atmosphären Pressung ein durch zahlreiche Düsenöffnungen möglichst vertheilter Luftstrom hindurchgetrieben. Das aus dem Abbrande zu berechnende Luftquantum beträgt etwa 150 cm pro Minute, das durch den Gang der Gebläse indicirte ist bedeutend grösser. Die Luft wird nicht vorgewärmt, erhält aber in Folge der Comprimirung eine Temperatur von etwa 100°. Der Luftstrom bewirkt ein schnelles Verbrennen von Silicium, Kohlenstoff und Mangan, so dass nach 15 — 18 Minuten der Process beendet und ein von jenen Substanzen fast ganz befreites Eisen erzeugt ist, welches in der Regel Platinschmelzhitze hat.

Den Process hat man in drei Perioden eingetheilt. Die erste entspricht der Feinperiode im Puddelofen, die Flamme ist schwach, mehr eine Feuergarbe, continuirliches Spectrum mit Na-Linie. Die Verbrennung beschränkt sich also fast ganz auf das Silicium und Mangan und verläuft geräuschlos. Nach einigen Minuten beginnt die Ver-

[1]) Man vergleiche die ebenso reichhaltige, wie übersichtlichte Abhandlung von Gurlt, über das Eisen in Hofmanns Bericht über die Entwicklung der chemischen Grossindustrie II, 757. Diese Abhandlung wird im folgenden kurz unter dem Titel „Gurlt“ citirt werden.

brennung des Kohlenstoffs und eine grosse Flamme von brennendem Kohlenoxyd schlägt unter donnerndem Geräusch aus dem Converterhalse. Nach etwa 11 Minuten erreicht diese zweite sogenannte Eruptionsperiode ihren Höhepunkt. Charakteristisch für diese Periode ist das Hervortreten von Liniengruppen in Grün, welche dem Mn angehören. Allmäliges Verlöschen dieser Linien bezeichnet die dritte sogenannte Entkohlungsperiode. Die Flamme wird kleiner und durchsichtig, das Getöse im Converter hört auf. Wenn die Flamme beinahe verschwunden ist, wird gekippt. Nach Anstellung der Schlackenprobe, deren Theorie im zweiten Theil dieser Arbeit gegeben werden wird, erfolgt auf fast allen Werken ein Nachsatz von Spiegeleisen mit hohen Mangangehalt, womit eine Reduction der aufgelösten Eisenoxyde sowie eine Rückkühlung erreicht werden soll. Nach Spiegelzusatz wird noch auf den meisten Werken etwas geblasen, jedoch höchstens 40 Secunden.

So schnell und stürmisch der Process verläuft, ist er dennoch nicht schwierig zu verfolgen, weil es leicht angeht zu jeder Zeit Proben aus dem gekippten Converter zu entnehmen. Nur bei abnorm gesteigerten Eruptionsphänomenen, bei denen das Eisen centnerweise ausgeschleudert werden kann, ist der Converter nicht wohl zu kippen. Allein in diesem Falle vermag man durchaus homogene Stücke im Auswurf zu finden. Schlackenproben können ebenso leicht jederzeit erhalten werden. Schwieriger ist es Gase und Flugstaub während des Processes für die Analyse aufzufangen.

Obgleich zugegeben werden muss, dass es ein gutes Stück Arbeit ist, eine Charge gründlich durchzuanalysiren, ist es doch befremdlich, wie wenig derartige Untersuchungen veröffentlich sind. Diese wenigen fallen zudem in die Kindeszeit der betreffenden Werke. Zu erwähnen sind die werthvollen Untersuchungen von Snelus zu Dowlais [1]), sowie die leider ohne genaue Zeitangaben veröffentlichten Analysen der Charge 599 zu Neuberg vom Jahre 1867. Beide Untersuchungen bilden noch in den neuesten Lehrbüchern und Abhandlungen die thatsächliche Grundlage für die Besprechung und Theorie des Bessemerprocesses. Weniger bekannt sind 4 Chargenuntersuchungen, welche in einer mit sehr werthvollen Versuchsmaterial ausgestatteten Abhandlung von Garke [2]) enthalten sind. Die erste derselben ist auf Veranlassung des für die Bessemertechnik verdienten John Brown in Sheffield untersucht, die zweite, wenn ich recht verstehe, auf dem Stahlwerk Hörsch zu Dortmund. Besonderes Interesse verdienen zwei in der genannten Abhandlung graphisch dargestellte Chargen vom

---

[1]) Vergl. Dingler's polytechnisches Journal CC, 25.

[2]) Garke, Untersuchungen über die Bruchfähigkeit des Schienenstahls. Zeitschrift für Bauwesen XXVI, 428.

Stahlwerk Osnabrück aus dem Jahre 1871. Die betreffenden Analysen sind von Kessler ausgeführt und von demselben auch veröffentlicht, ohne Nennung des Werks[1]). Endlich finden sich in dem neuesten Werke Kerpely's[2]) Analysen einer zu Reschitza in Ungarn erblasenen Charge von 1870.

Der aus den genannten Arbeiten ersichtliche Verlauf des metallurgischen Processes in Bessemerconverter ist nahezu ein idealer, d. h. die Abbrandscurven laufen mehr oder weniger geradlinigt auf den Nullpunkt zu, so dass das fertige Produkt vor Spiegelzusatz ausser dem Phosphor, welcher im Converter nicht ausgeschieden wird, nur Spuren fremder Elemente enthält.

Der Process, wie ich ihn im Jahre 1877 zu Osnabrück beobachtet und studirt habe, ist ganz anders geartet. Ich habe zuerst die Charge 22568 durchanalysirt, später weit eingehender Charge 23006. Folgendes sind die erhaltenen Resultate. In Figur I ist der Verlauf der zweiten Charge, wie ihn die Untersuchung kennen lehrt, graphisch dargestellt.

Charge 22568.

	Charge	N. 5 M.	N. 10 M.	N. 18 M.	Nachsatz u. 40 Sec.
C	3.46	2.71	1.417	0.092	{0.105 / 0.103}
βC	3.18	—	—	—	—
Si	{1.94 / 1.92}	1.07	0.79	0.532	0.346
Mn	2.99	1.92	1.36	0.538	0.621.

Charge 23006.

	Charge	N. 5 M.	N. 9 M.	N. 14 M.	N. 16½ M.	Nachsatz u. 15 Sec.
C	3.39	2.69	1.591	0.419	0.046	0.142
βC	3.10	0.438	0.251	0.223	0.019	0.104
Si	1.73	1.02	0.927	{0.943 / 0.945}	0.514	0.445
Mn	2.63	2.29	1.84	1.44	0.914	0.716.

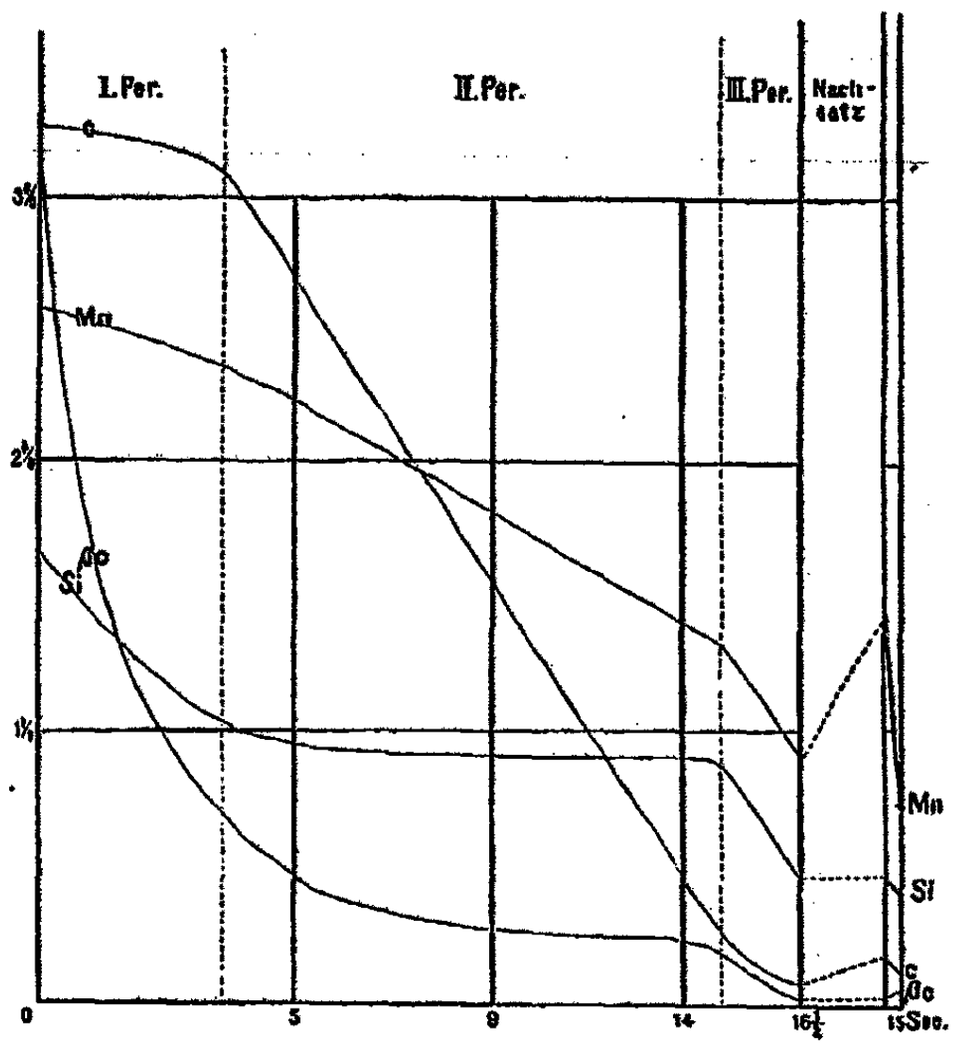
Beide Chargen hatten die gewöhnliche Mischung von etwa ⅔ Georg-Marien-Eisen und ⅓ englischem Hämatiteisen. Die erstere Charge verlief normal, die zweite zeigte abnorm gesteigerte Eruptionsphänomene. Bei der zweiten war ich zugegen und beobachtete beim Probenehmen den Converterinhalt. Schon nach 5 Minuten war eine grosse Quantität halbgeschmolzener Schlacke vorhanden. Nach dem Einwerfen von 5 pCt. Spiegeleisen am Ende des Processes wurde die zuvor halbgeschmolzene Schlacke völlig flüssig. Das Aufbrodeln durch

[1]) Dingler's polytechnisches Journal CCV, 487.

[2]) Kerpely, Ungarns Eisensteine und Eisenhüttenerzeugnisse.

entwickeltes Kohlenoxyd war, der Regel entsprechend, so unbeträchtlich, dass eine leuchtende Flamme am Converterhalse nicht entstand. Von der 9.—14. Minute wurde der Winddruck von 23 auf 13 Pfd. herabgesetzt, gleichwohl waren die Explosionen so heftig, dass wohl 5 Centner Eisen ausgeschleudert wurden. In der Figur I ist die Abscisse von 9—14 Minuten in dem Verhältniss verkürzt, wie das Gebläse langsamer ging.

Fig. I.



Die Figur I zeigt, dass gerade der für den Bessemerprocess wichtigste Körper, das Silicium, in einer Weise abbrennt, die mit den geläufigen Anschauungen nicht übereinstimmt. Wohl brennt es in den ersten 5 Minuten schnell ab, aber schon nach 5 Minuten hört es fast auf zu verbrennen. Von der 9. — 14. Minute tritt völliger Stillstand in der Verbrennung des Siliciums ein, so dass sich sein Procentgehalt erhöht. Bei der ersteren Charge ist der Abbrand ganz ähnlich. Leider fehlt der wichtigste Punkt, 2 Minuten vor dem Ende des Processes. Jedenfalls ist in die Augen fallend, wie bei einer graphischen Eintragung die anfangs steil abfallende Siliciumcurve in der Mitte mehr und mehr horizontal werden müsste. Beide Kohlenstoffcurven würden nahezu identisch werden. Beide Mangancurven sind im ganzen gerad-

linigt, bei der ersteren Charge etwas steiler, wahrscheinlich in Correlation mit der steileren Siliciumcurve.

Der Unterschied beider Chargen ist also kein specifischer, sonder ein quantitativer und dabei wenig bedeutender. Bei Chargen mit heftigen Explosionen brennt das Mangan langsamer und der Siliciumabbrand kommt eher und entschiedener zum Stillstand. Schon früher hatte ich festgestellt, wie derartige Chargen einen Stahl mit höherem Mangan und Siliciumgehalt lieferten:

	1.	2.
C	0.222	0.111
Si	0.566	0.353
Mn	0.908	0.714.

Damals untersuchte ich auch zwei verschiedene Proben ausgeschleuderten Metalls, und fand ein ähnliches Verhältniss:

	3.	4.
C	0.53	0.96
Si	0.70	0.84
Mn	2.17	2.45.

Das Roheisen hatte damals einen erhöhten Mangangehalt nämlich 3.5—5.0 pCt. Ich fand für Einsatz und Endprodukt einer Charge ohne Auswurf

	5.	6.
C	3.36	0.205
βC	3.02	—
Si	1.81	0.283
Mn	5.04	0.466.

Es mögen noch die Analysen dreier, den Rohblöcken entnommenen Proben Georg-Marien-Eisen folgen, welche sämmtlich, namentlich die erstere Marke, einen starken Auswurf mit sich brachten.

	7.	8.	9.
C	2.86	—	—
βC	2.62	—	—
Si	2.01	2.08	1.26
Mn	3.94	4.23	4.69.

No. 7, dunkelgrau, grobkörnig; No. 8, dunkel, feinkörnig; No. 9, hellgrau, mit weissem Rande. Mein Plan, mit Hülfe der Analyse des Roheisens die Ursache des störenden Eruptionsphänomens erkennen zu können, ist, wie der Vergleich zeigt, als gescheitert anzusehen. Freilich kann das erwähnte Phänomen, welches zum Glück nur sporadisch, dann aber mehrere Tage hinter einander, stattfindet, nur im Roheisen seinen Grund haben. Diese Frage lässt sich also nicht durch Bauschanalysen, sondern durch Ermittelung der Constitution des Roheisens entscheiden.

Nach alledem ist der aus Figur I ersichtliche Verlauf nur als das Extrem anzusehen, dem der normale Process stets mehr oder weniger nahe kommt. Auch die gewöhnlichen Chargen zeigen reichlich Auswurf der jedoch in kleinen Fetzen weit fortgeschleudert wird und zur Hauptsache aus Schlacke besteht. Wir dürfen also unsere weitere Discussion an die Figur I knüpfen, als das typische Abbild einer besonderen Art des Bessemerprocesses.

Es ist zuerst eine interessante Thatsache, dass diese Art früher nicht existirt hat. Auch auf dem hiesigen Werk kannte man anfangs weder Auswurf noch siliciumreichen Stahl, trotzdem dieselbe Roheisenmischung auf die nämliche Weise verblasen wurde. Alle älteren Analysen lassen das Silicium ganz verschwinden. Dass früher nur siliciumfreies Bessemermetall erzeugt worden, zeigt auch das Vorhandensein des noch heute nicht überwundenen Dogmas von der schädlichen Wirkung des Siliciums. Andererseits finden wir in den letzten Jahren, nicht blos auf dem Continente, sondern auch in England, reichlich Silicium im besten Schienenstahl. Ja, was sehr bezeichnend ist, das alte Dogma scheint durch ein neues, das directe Gegentheil des alten, ersetzt werden zu sollen. Bessemermetall von 1.5 pCt. Silicium aber höchstens 0.2 pCt. Kohlenstoff gelten in Frankreich und England als ein ganz vorzügliches Fabrikat [1]); ja nach Gautier hat man zu Terre noire guten Stahl mit 7.0 pCt. (!) Silicium erzielt [2]). Nach einer Notiz Kerpely's [3]) hat das gegenwärtig auf der Maximilianhütte in Baiern erzeugte Bessemermetall folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

C	0.10 — 0.15
Si	0.4 — 0.7 — 1.18
Mn	0.4 — 0.7
P	0.1 — 0.15.

Es erscheint fast als evident, dass dort der Process genau nach dem Schema der Figur I verlaufen muss. Schliesslich haben es mir mehrfache Privatmittheilungen bestätigt, dass unsere Art des Bessemerprocesses seit etwa 3 Jahren überall hervorgetreten, ohne Zuthun und zum Verdruss der Bessemertechniker, welche noch unter dem Bann des alten Dogmas standen. Der Grund dieser Thatsache ist im Einzelnen noch völlig räthselhaft; nur das erscheint gewiss, dass er in einer allgemeinen Veränderung in der Hohofenpraxis liegen muss. Vielleicht ist es die Verwendung sehr hoher Windtemperatur, vielleicht nur die Wirkung der über die Eisenindustrie hereingebrochenen Krisis. Wir lernen wiederum, welche Schwierigkeit eine gründliche Theorie des Bessemerprocesses bietet, indem das Fundament fehlt, nämlich die Kenntniss des grauen Bessemerroheisens.

---

[1]) Journ. of the iron and steel institute 1877, I, 40, 85 ff.
[2]) Ibid. 44.
[3]) Kerpely, Ungarns Eisensteine und Eisenhüttenerzeugnisse S. 12.

So zur Vorsicht gemahnt, treten wir nunmehr in die wissenschaftliche Erörterung des Processes Figur I. Thatsache ist, dass Kohlenstoff, Silicium und Mangan durch den Bessemerprocess aus dem Bade entfernt werden. Das Verschwinden genannter Körper denkt man sich allgemein als ein Verbrennen, als eine directe Verbindung mit dem eingeblasenen Sauerstoff. Genauer betrachtet ist dieses directe Herausbrennen geringer Beimengungen aus einer ebenfalls verbrennlichen Hauptmasse, ohne dass die letztere mit verbrennt, allen bisherigen Beobachtungen zuwider, ja geradezu eine Unmöglichkeit. Selbst ohne die schönen Arbeiten Bunsen's[1]) und anderer Forscher über die unvollständige Verbrennung von Gemischen brennbarer Gase, müsste von vorn herein auf eine fast ausschliessliche Verbrennung des Eisens[2]) geschlossen werden. Jedenfalls müsste nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine directe Verbrennung der beigemengten Substanzen in dem Maasse langsamer werden als ihr Procentsatz geringer würde; die Curven müssten sich der Abscissenaxe asymptotisch nähern. Ein geradlinigtes steiles Abfallen, wie es die Figur I zeigt, wäre undenkbar. Wer möchte behaupten, dass aus einem entzündeten Gemisch von 99 pCt. Alkohol und 1 pCt. Aether, zuerst der letztere für sich verbrennte?

Der Bessemerprocess ist somit eine indirecte Verbrennung und das geradlinigte Abfallen der Curve in der Mitte beweist, dass die directe Verbrennung unbemerkbar ist. Der einzige Körper, welcher von der 5. — 14. Minute, während welcher Zeit die Temperatur des Bades constant ist, [3]) nahezu in der nämlichen relativen Menge vorhanden, ist das Eisen und dieses muss somit constant verbrennen. Das gebildete und im Bade aufgelöste Oxyd überträgt seinen Sauerstoff auf die beigemengten Bestandtheile.

Das Bad enthält also stets ein gewisses, an Eisen gebundenes Quantum Sauerstoff, welches sich in dem Maasse vergrössert, als die zu oxydirenden Substanzen abnehmen. Die Möglichkeit des Bessemerverfahrens beruht somit allein auf den glücklichen Umstand (ja Zufall, wie wir, ohne das Verdienst des Erfinders herabzusetzen, sagen dürfen) dass das geschmolzene Eisen sein Oxyd in erheblicher Menge auflöst,[4]) wie Bender zuerst analytisch nachgewiesen hat. Im dritten Theil dieser Arbeit wird dem aufgelösten Oxyd unsere ganze Aufmerksamkeit zugewandt werden.

Es sei zur Bestätigung des Gesagten noch daran erinnert, dass auch im Puddelofen, wie bekannt, die directe Verbrennung der auszuscheidenden Substanzen gar keine Rolle spielt, und dass die Erup-

---

[1]) Bunsen, Gas-Methoden 2. Aufl. 351. Lothar Meier, d. Ber. X, 2117.
[2]) Auf dem Stahlwerk Osnabrück beträgt der Eisenabbrand nicht 1 pCt.
[3]) Vergl. Zusatz 1.
[4]) Bender, Berg- und Hüttenwesen-Zeitung 1872, 261.

tionsphänomene des Converters und das Aufkochen im Puddelofen ohne Berücksichtigung der indirecten Verbrennung nicht erklärt werden können.

Das Verhältniss, in dem sich Kohlenstoff, Silicium und Mangan an der Reduction des aufgelösten Oxyds betheiligen, hängt ausser von dem Mengenverhältniss besonders von der chemischen Affinität ab, welche ihrerseits durch die Temperatur bedingt wird. Figur I lässt den Einfluss der Temperatur auf Kohlenstoff und Silicium deutlich erkennen. Die Anfangstemperatur ist zur Entzündung des Kohlenstoffs nicht hinreichend. Die Annahme, der βC müsste erst in leicht verbrennlichen αC übergeführt werden, steht mit den Thatsachen nicht in Einklang, abgesehen davon, dass wir gar nicht wissen, ob im geschmolzenen grauen Roheisen der Graphit als solcher verhanden ist. Es kommen nämlich mitunter sogenannte kalte Chargen vor,[1]) wo selbst nach 15 Minuten keine Spur von Kohlenstoff verbrannt ist, obschon stets der βC nach einigen Minuten verschwunden ist. Eine Erwärmung des Bades bis zur Entzündung des Kohlenstoffs kann aber nur durch Verbrennung von Eisen, Mangan und vor allem des Siliciums bewirkt werden, während der gesammte C zu CO verbrennend die Temperatur um nicht 50° erhöht [2]).

Nachdem durch die Verbrennung des Siliciums das Bad in 3 Minuten um 200° erwärmt ist, wirft sich der Process ziemlich schnell auf den Kohlenstoff, wie das Entstehen der mächtigen Kohlenoxyd-Flamme beweist. Die Flamme ist anfangs unstät, lodert auf und verschwindet für Augenblicke wieder. Dies bedeutet, dass noch Rückschläge zur Siliciumverbrennung statthaben, woraus auch folgt, dass die Reaction des Oxyds auf den Kohlenstoff an eine bestimmte Minimaltemperatur geknüpft ist. Dieser erste kritische Punkt schliesst die erste Periode des Processes scharf ab. Bei der Charge von Figur I trat er kurz nach der dritten Minute ein. Hinterher hört aus nachher zu besprechenden Gründen die Verbrennung des Siliciums fast ganz auf. In Folge dessen bleibt die Temperatur fortan constant. Ohne das Mangan müsste sich das Bad abkühlen und dadurch wieder etwas Silicium verbrennen, freilich nur 0.2 pCt. Dieses verbrennende Mangan geht als Mn_3O_4 ganz in die Luft und bildet die bekannte braune Wolke über der Bessemerhütte. In die Schlacke kann es nicht wohl gehen, weil sich keine Kieselsäure bildet, und thatsächlich wird die in den ersten Minuten gebildete halbgeschmolzene Schlacke während der ganzen zweiten Periode nicht dünnflüssiger.

Der zweite kritische Moment, welcher die dritte Periode bestimmt, tritt ein, wenn der αC bis auf eine minimale Menge von 0.02 pCt.

---

[1]) Vergl. die oben citirte Abhandlung von Garke.
[2]) Siehe unten Zusatz I.

abgebrannt ist. Dann tritt bei langsamen Verbrennen des βC, starker Siliciumabbrand ein. Aeusserlich wird die dritte Periode durch das Aufhören des Getöses im Converter und das Kleiner- und Durchsichtigwerden der Flamme gekennzeichnet. Dass dieselbe ebenfalls ruckweise beginnen muss, geht daraus hervor, dass während des kurzen Blasens nach Spiegelzusatz eine schnelle Verbrennung der hinzugekommenen 0.2 pCt. Kohlenstoff stattfindet, was namentlich bei der ersteren Charge deutlich hervortritt.

Die unterste Grenze für die Verbrennlichkeit des Gesammt-Kohlenstoffs, deren Kenntniss bei der Betrachtung der dritten Periode von Wichtigkeit ist, gestattete mir der Zufall mit Sicherheit feststellen zu können. Bei einer Charge brach beim letzten Kippen der eine Converterzapfen nahe am Triebrade. Es wurde weitergeblasen, bis unter dem Converter eine Grube hergestellt war, in welche nach dem Stopfen des Gebläses der Inhalt durch den Boden des Converters abfloss. Bis dahin müssen etwa 15 Minuten verflossen sein. Das Metall war silberweiss und grosskrystallinisch. Eine mit 14.497 Gr. Substanz ausgeführte Kohlenstoffbestimmung gab 0.0228 Gr. CO_2 oder 0.043 pCt. C; also dieselbe Menge, welche am Ende der Charge Figur I gefunden wurde. Um die in Poren befindlichen Schlackeneinschlüsse zu entfernen, wurde 1 Kilo im Graphittiegel im Sefströmofen umgeschmolzen. Der wohlgeflossene Regulus zeigte krystallinischen Bruch, war ausserordentlich zähe und gut schmiedbar. Eine Probe wurde auf Si und Mn untersucht. Die Ergebnisse waren

	10.
C	0.043
Si	0.049
Mn	0.062.

Die Werthe für Si und Mn dürfen nur unter Vorbehalt ebenfalls als Minima angesehen werden, da möglicher Weise aus der Schlacke, deren Menge 0.8 pCt. betrug, Si und Mn in den Regulus gegangen sein können.

Die letzte kurze, aber sehr beachtenswerthe Phase des Processes, welche wir soeben betrachtet haben, muss von einer bedeutenden Zunahme des Oxydgehalts im Bade begleitet sein, weil ja eben das vorher unverbrennliche Silicium nur durch Vergrösserung der Masse des Sauerstoffs zur Oxydation gebracht werden kann. Thatsächlich giebt sich diese Anhäufung in der schnellen Zunahme des Eisengehalts in der Schlacke zu erkennen. Die Bräunung der Schlacke, welche ein so werthvolles Merkzeichen für den Bessemertechniker ist, ist allein durch deren Gehalt an Eisenoxydul bedingt, wie in der folgenden Abhandlung bewiesen werden wird. Wenige Secunden sind aber hinreichend um das Braune deutlich dunkler zu machen. Das gebildete SiO_2 muss also Gelegenheit haben, sich mit überschüssigem FeO zu

verschlacken. Vorher bildete sich fast ausschliesslich saures Mangansilicat. Das Vorhandensein von überschüssigem Sauerstoff zeigt sich auch sehr deutlich in dem starken Abbrand nach Spiegelzusatz; die Menge des durchgeblasenen Sauerstoffs würde nur zur Hälfte ausgereicht haben.

Es erscheint auffallend, dass auch das Silicium nach Spiegelzusatz schnell verbrennt. Der einzige einleuchtende Grund liegt in der Abkühlung des Bades durch den kalten Zusatz. Folgende von mir veranlasste Versuche bestätigen dies. Bei je zwei auf einander folgenden gleich zusammengesetzten Chargen wurden der einen gegen das Ende des Processes kalte Schienenenden zugesetzt, die andere wie gewöhnlich verblasen. Das Endprodukt ohne Spiegel wurde auf Silicium untersucht. Folgendes sind die Ergebnisse:

11.

	2 Min. vor Ende 3 pCt. Schienen.	Ohne Schienen.
Si	0.364 pCt.	0.512 pCt.

12.

	$4\frac{1}{2}$ Min. vor Ende 5 pCt. Schienen.	Ohne Schienen.
Si	0.205 pCt.	0.450 pCt.

Namentlich der zweite Versuch zeigt eine bedeutende Erniedrigung unter den normalen Gehalt. Wir gelangen somit zu dem Schluss, dass die Affinität des Siliciums zum Sauerstoff in sehr hoher Temperatur relativ geringer wird. Diese Annahme wird auch durch die Hohofenpraxis bestätigt. Um eben das Silicium in das Roheisen zu bringen, also das SiO_2 der Bergart zu reduciren, legt man sich auf möglichst heissen Ofengang; kalter Gang liefert siliciumarmes Weisseisen. Auch Laboratoriumversuche haben dargethan, dass in der höchsten Weissgluth kohlehaltiges Eisen bei Gegenwart von Quarz in Siliciumeisen übergeht [1]).

Diese nichts weniger als befremdliche Thatsache, dass in hoher Temperatur die Verwandtschaft von Si und O bedeutend geringer wird, wirft ein überraschendes Licht auf das Verhalten des Siliciums im Converter. Das Aufhören der Siliciumverbrennung während der zweiten Periode ist nicht nur erklärlich, sondern naturnothwendig. Ja die uns bislang so geläufige Auffassung, dass das Silicium im Puddelofen, wie im Converter, so leicht verbrennt, erscheint uns angesichts der Thatsache, dass im Gestell des Hohofens bei Anwesenheit der nämlichen Stoffe Silicium reducirt wird, nichts weniger als selbstverständlich. Die Möglichkeit, das Silicium durch kalte Zusätze herabzumindern, zeigte sich hier wenigstens ohne praktischen Werth, da die Güte des Produkts dadurch beeinträchtigt wird [2]). Die meisten

---

[1]) Percy, Metallurgie, übersetzt von Knapp u. Wedding II, 116.

[2]) Es sei schon an dieser Stelle eine kurze Bemerkung gestattet über die Eigenschaften eines manganreichen Siliciumstahls von der aus obigen Analysen er-

Werke setzen ihre Stahlreste zu dem fertigen Produkt unmittelbar vor dem Giessen; einige aber werfen dieselben mitten im Process in den Converter. In der lehrreichen Abhandlung von Deby „The manufacture of Bessemersteel in Belgium“ [1]) erfahren wir z. B., dass zu Seraing mitten im Process 10—25 pCt. Schienenenden zugesetzt werden, wogegen Spiegelzusatz am Ende unterbleibt, weil das Roheisen hinreichend Mangan (3.75 pCt.) enthält. Leider enthält die Abhandlung keine Analyse des fertigen Produktes.

So hat sich der gegenüber bisherigen Erfahrungen anfangs so eigenartig und abnorm erscheinende metallurgische Process, welcher Gegenstand vorstehender Untersuchungen war, bei genauerer Prüfung als einfach und natürlich erwiesen. Späteren Abhandlungen, zu denen das Material theilweise schon vorliegt, wird die Aufgabe zufallen, Einzelheiten und Nebenerscheinungen zu berücksichtigen. Unser Process ist, soweit das Silicium in Betracht kommt, leichter zu erklären, als der ideale, wie ihn ältere Untersuchungen kennen gelehrt. Unsere graphische Darstellung lässt ausserdem auf das prägnanteste die drei Perioden ihrer Existenz und ihrem Wesen nach erkennen, die früheren Untersuchungen mit ihrer schlank auf den Nullpunkt zu laufenden Curve geben namentlich über die dritte Periode gar keinen Aufschluss; die drei Perioden sind aber so lange beobachtet, als es einen Bessemerprocess giebt.

Die erste Periode unseres Processes unterliegt der Einwirkung des Bessemertechnikers. Durch kältere Chargirung muss die Kohlenstoffverbrennung später eintreten, so dass z. B. bei einer um 100° niedrigeren Anfangstemperatur die Entzündung des Kohlenstoffs erst nach 5 Minuten und $\frac{1}{3}$ pCt. Silicium mehr verbrennen müsste. Die zweite Periode hängt ihrer Dauer nach einzig von der Menge des zu beseitigenden Kohlenstoffs ab. Der stürmische Charakter derselben ist darin begründet, dass fast ausschliesslich ein gasförmiges Verbrennungsprodukt gebildet wird. Der ideale Process steht in dieser Hinsicht günstiger. Absoluter Stillstand des Siliciumabbrands hat die höchste Steigerung der Eruptionsphänomene zur Folge. Wir haben damit die schwache Seite des Processes berührt. Abhülfe und Ersparniss wird durch thunliche Herabsetzung des Kohlenstoffgehalts im Roheisen erreicht. Man bedenke überhaupt, dass der Kohlenstoff durchaus passiv und dass seine Beseitigung Zweck ist. Es ist geradezu absurd auf hohen Kohlenstoffgehalt des Bessemerroheisens bestehen zu wollen. Ein Gusseisen mit weiter nichts als 2 pCt. Silicium wäre

sichtlichen Zusammensetzung. Ein solches Bessemermetall, zu Schienen ausgewalzt, zeigt neben der bedeutenden absoluten Festigkeit von mehr als 60 K. pr. qmm eine ungewöhnliche Zähigkeit, so dass die Contraction an der Zerreissstelle 30—50 pCt. beträgt.

[1]) Journ. of iron and steel institute 1875, I, 194.

das Ideal der Bessemerindustrie; mit solchem Eisen würde die lange zweite Periode mit sammt ihren Detonationen und Auswurf ganz beseitigt. Die dritte Periode ist ihrer Dauer nach bestimmt durch die Menge des am Ende der zweiten Periode vorhandenen βC [1]). Ohne βC gäbe es nach unserer Theorie keine dritte Periode. Aeltere Analysen lassen den βC bald verschwinden, resp. lassen ihn ganz ausser Acht. Wie wichtig auch in physikalischer Hinsicht das βC für den Bessemertechniker ist, wird meine dritte Abhandlung zeigen.

Die Umstände, welche die Menge des βC bestimmen und die auffallende Vermehrung nach Spiegelzusatz hervorrufen, sind zur Zeit noch völlig unbekannt.

Der neue Process hat noch die Eigenthümlichkeit, dass sein natürliches Ende verschieden angenommen werden kann. Die Praxis sieht meistens in dem Aufhören der Kohlenstoffverbrennung das Ende, und zwar aus dem Grunde, weil sie für diesen Moment im Verschwinden der Flamme und dem Erlöschen der grünen Linien im Spectrum einen guten Index hat. Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Praxis Siliciumstahl erhalten werden muss und dass demgemäss nur sehr wenig Kohlenstoff im Endprodukt belassen werden darf. — Der Mangangehalt ist ebenfalls sehr beträchtlich und scheint ceteris paribus der im Roheisen vorhandenen Menge annähernd proportional zu sein. Mit gleichem Rechte kann das Ende des Processes in dem Aufhören der Siliciumverbrennung gesehen werden; dasselbe würde nach Fig. 1 erreicht sein, wenn man 2 Minuten länger geblasen hätte. Es ist einleuchtend, dass auf solche Weise nach Zusatz von 10—15 pCt. Spiegel der alte, zur Zeit des idealen Processes allein fabricirte, Kohlenstoffstahl resultiren muss. Diese Praxis erscheint erstens unsicherer, weil ein scharfer Index für das Ende fehlt; denn die Schlacke ist schon vorher völlig schwarz. Zweitens ist sie weniger ökonomisch, weil der Abbrand grösser ist. Ob dieselbe bei gewissen Roheisensorten nicht ein besseres Endprodukt liefern kann, ist von vornherein nicht zu entscheiden. Nach mehrfachen Privatmittheilungen zu schliessen, wird hier und da nach der letzteren Methode gearbeitet. Diese Thatsache verdient für uns noch insofern Beachtung, als das so erzielte Bessemermetall sich für den Analytiker gleich dem nach dem idealen Process gewonnenen verhalten wird.

Zusatz I. Der metallurgische Process im Converter wird, wie aus vorstehender Abhandlung zu ersehen, in erster Linie durch die Temperatur des Bades bestimmt. Es ist also ein Verständniss nicht möglich, ohne dass die Gesetze, nach welchen sich die Temperatur

[1]) Dieses βC ist keineswegs als reiner Graphit vorhanden, sondern als ein Eisencarburet, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel FeC_3 entspricht. Näheres in meiner demnächstigen Abhandlung über den Bessemerstahl.

durch den Abbrand der einzelnen Stoffe verändert, gründlich entwickelt sind. Ich habe mir deshalb die Mühe genommen, die betreffenden Functionen abzuleiten und numerisch zu berechnen. Diese Berechnungen sind für die Beurtheilung vieler anderen metallurgischen Processe ebenfalls von Bedeutung.

Es wird angenommen, dass die durchstreichende Luft auf die Temperatur des Bades erwärmt wird, welche Annahme der Wirklichkeit jedenfalls sehr nahe kommt, da im Converterhalse mitten im Process ein Eisendraht geschmolzen wird.

Als unabhängige Variable kann naturgemäss nur die Masse der eingeblasenen Luft (x) gelten, deren Function die Temperatur (y) ist. Der Temperaturzuwachs dy, welcher durch eine kleine Luftmesse dx hervorgebracht wird, ist nun gleich der Verbrennungswärme des betreffenden Körpers (b), vermindert um die Wärmemenge, welche verbraucht wird, um den Stickstoff, sowie das Verbrennungsprodukt, auf die Temperatur des Bades (y) zu bringen, das Ganze dividirt durch das Produkt aus der Eisenmasse p und der Wärmecapacität 0.18 des geschmolzenen Eisens. Also

$$\text{I.} \quad dy = dx \frac{b - y(m + n)}{0.18 \,.\, p}$$

Die Berechnung von b, m, n ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass die Luftmenge dx an Sauerstoff enthält 0.24 . dx, an Stickstoff 0.77 . dx. Der Sauerstoff oxydirt aber q . 0 . 23 . dx, wobei q das stöchiometrische Verhältniss des Sauerstoffs zu dem verbrannten Körper ist. Das gebildete Verbrennungsprodukt erfordert, um auf die Temperatur y erwärmt zu werden, an Wärmeeinheiten

$$m = dx \,.\, 0.23 \,.\, q_{,} \,.\, s_{,} \,.\, y,$$

worin $q_{,}$ der Quotient von dem Molekulargewicht des Verbrennungsprodukts und dem im Molekül enthaltenen Sauerstoff ist. $s_{,}$ ist die Wärmecapacität des Verbrennungsprodukts.

Der Stickstoff beansprucht

$$n = dx \,.\, 0.77 \,.\, s_{,,} \,.\, y \text{ Calorien.}$$

Setzen wir in obiger Gleichung

$$\frac{b}{0.18 \,.\, p} = c_{,} \qquad \frac{m + n}{0.18 \,.\, p} = c_{,,},$$

so wird

$$\text{II.} \quad \frac{dy}{dx} = c_{,} - y c_{,,}$$

$$dx = \frac{dy}{c_{,} - y c_{,,}}$$

$$x = \int \frac{dy}{c_{,} - y c_{,,}}$$

$$x = -\frac{1}{c_{,,}} \log \text{nat} (c_{,} - y c_{,,}) + C.$$

Zur Eliminirung der Constante C ist zu bedenken, dass für $x = 0$ $y =$ der Anfangstemperatur $= a$ sein muss. Dann ergiebt sich

$$x = \frac{1}{c_{ii}} \text{ nat } \frac{c_i - a c_{ii}}{c_i - y c_{ii}}$$

$$x = \frac{1}{c_{ii}} \log \text{nat } \frac{\frac{c_i}{c_{ii}} - a}{\frac{c_i}{c_{ii}} - y}$$

$\frac{c_i}{c_{ii}}$ ist nun, wie sich aus II sofort ergiebt, die Maximaltemperatur. Wir bezeichnen dieselbe mit w. Die Differenz der Anfangstemperatur und Maximaltemperatur $w - a$ setzen wir $= d$. Dann wird

$$x = \frac{1}{c_{ii}} \log \text{nat } \frac{d}{w - y}$$

$$e^{-x c_{ii}} = \frac{w - y}{d}$$

$$\text{III.} \quad y = w - \frac{d}{(e^{c_{ii}})^x}.$$

Vorstehende Function ist von mir numerisch berechnet sowohl für den Fall, dass nur eine Substanz brennt, als auch für den gleichzeitigen Abbrand mehrerer Stoffe. Ich theile das Ergebniss mit für die Verbrennung von Si zu SiO_2, von C zu CO, von Fe zu FeO. Die Rechnung ist nicht bloss für Luft von 0°, sondern auch für eine Windtemperatur von 500° ausgeführt.

Da ich leider die neueren Untersuchungen von Troost und Hautefeuille über die Verbrennungswärme des Mangans bis jetzt nicht habe bekommen können, ist das Mangan noch nicht berechnet. Ich glaube aber von vornherein annehmen zu dürfen, dass das Ergebniss nicht bedeutend anders ausfallen wird, als für Eisen.

Um den Leser nicht mit einem Wust von Zahlen zu belästigen, habe ich die genannten Functionen in Fig. II graphisch dargestellt. Die starken horizontalen Linien, welchen sich die Curven asymptotisch nähern, geben die absolute Maximaltemperatur an; nur für das Silicium mit seinem sehr hohen Maximum mussten dieselben des Raumes wegen fortbleiben.

Die der Rechnung zu Grunde gelegten Constanten sind die folgenden:

Verbrennungswärme des	C zu	CO	= 2473	Cal.
„ „	Si „	SiO_2	= 7830	„
„ „	Fe „	FeO	= 1350	„

Wärmecapacität des Fe = 0.18 (bei 1200°) [1])
" " N = 0.24
" " CO = 0.25
" " SiO_2 = 0.19
" " FeO = 0.16
p = 7500. Luftquantum 140 K. pro Min.

Fig. II.
(Si zu SiO_2.)

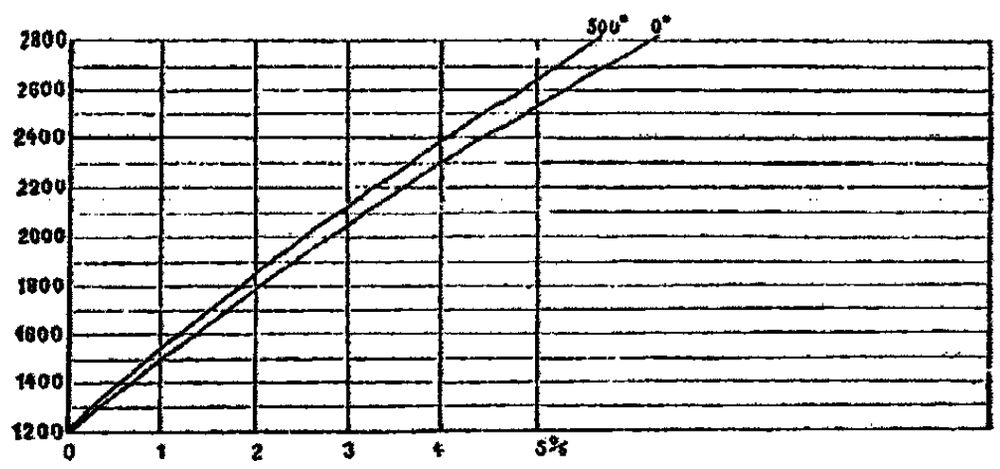


Fig. III.
(C zu CO.)

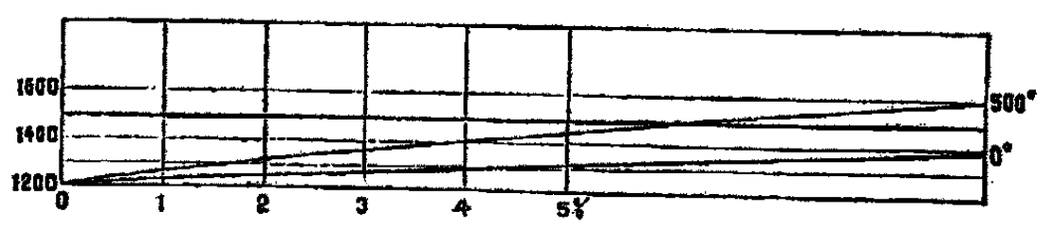
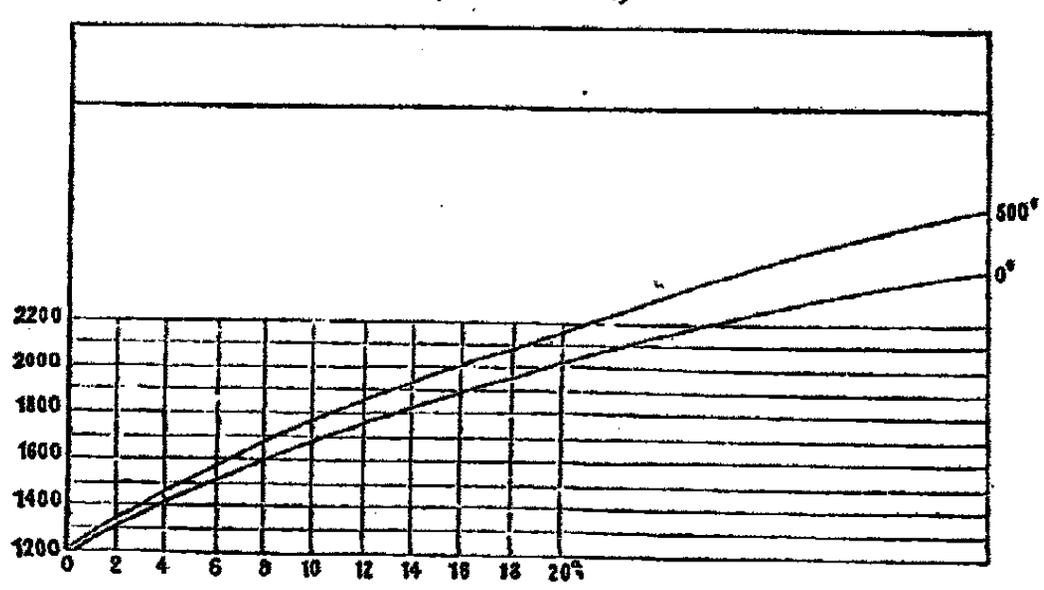


Fig. IV.
(Fe zu FeO.)



Zusatz II. Die analytischen Methoden, welche ich bei der Untersuchung von Eisen und Stahl befolge, theile ich in der Kürze

[1]) Gruner, analytische Studien über den Hohofen, übersetzt von Steffen, p. 122.

mit, nicht um wesentlich Neues zu bringen, sondern um den Lesern die Möglichkeit zu geben, die Zuverlässigkeit meiner Resultate, soweit sie von der Methode abhängt, beurtheilen zu können.

Gesammtkohlenstoff. Die Substanz (10 Gr. bei Stahl) wird 3 Tage lang mit der erforderlichen Menge einer kalten Kupfervitriollösung digerirt. Der Kupferschwamm wird zum Theil mittelst eines Löffels auf einen Trichter gebracht, dessen Rohr mit einem Minimum lockeren Asbests verstopft ist. Das so aufgebrachte Kupfer bildet das Filter für das Ganze. Mit heissem Wasser wird so lange gewaschen, bis Ferrocyankalium im Waschwasser keine Reaction hervorbringt. Das darauf im Trichter bei 120° getrocknete Kupfer wird in eine böhmische Röhre gefüllt, der Trichter mit Asbest ausgewischt und letzterer als Schlusspropf in die Röhre geschoben. Letztere wird im Verbrennungsofen erhitzt und gereinigter Sauerstoff eingeleitet, im übrigen genau verfahren, wie bei der organischen Elementaranalyse. Den Sauerstoffstrom nimmt man so schwach, dass das gebildete Kupferoxyd nicht schmilzt, dann lässt es sich nach dem Erkalten leicht herausstossen und die Röhre kann oft benutzt werden, andernfalls geht sie für einen weiteren Versuch verloren. Während die Verbrennung vorschreitet, steigen in den Kaliapparat ganz langsam Blasen fast reiner Kohlensäure.

Die Methode ist namentlich auch bei geringem Kohlenstoffgehalt von grosser Genauigkeit; sie verläuft so glatt und ruhig, dass sie mir die angenehmste analytische Operation ist.

β-Kohlenstoff. Die Substanz wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Rückstand erst mit heissem Wasser, dann mit kochendem Alkohol ausgewaschen. Schliesslich wird er im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt und CO_2 wie gewöhnlich bestimmt. Der Graphit des Roheisens ist so schwer verbrennlich, dass er auf diese Weise nicht bestimmt werden kann. Auch wenn man ihn mit CuO zusammenreibt, gelingt es nicht in einer böhmischen Röhre die zur völligen Verbrennung erforderliche Hitze zu erreichen. Folgendes Verfahren führt bequem und sicher zum Ziel. Man reibt den getrockneten Rückstand mit einigen Grammen pulverförmigen Kupfers zusammen, wie es durch Reduction des bei der Gesammtkohlenstoffbestimmung erhaltenen CuO mittelst Wasserstoff erhalten werden kann. Mit diesem Gemisch verfährt man wie bei der Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs nur dass man den Sauerstoffstrom so verstärkt, dass das gebildete CuO zu schmelzen beginnt.

Silicium. Ich habe nur die bekannte alte Methode befolgt, welche, meiner Erfahrung nach, bei richtiger Ausführung die schärfste und sicherste ist, welche die analytische Chemie kennt. Dass sich beim Auflösen der Probe in Salzsäure kein Siliciumwasserstoff bildet, habe ich mehrfach dadurch festgestellt, dass ich das entweichende

Wasserstoffgas verbrannte und das gebildete Wasser auffing. Es gelang nicht darin SiO_2 zu entdecken.

Mangan. Das bei der Siliciumbestimmung erhaltene Filtrat wird mit $KClO_3$ oxydirt, alles Chlor verjagt, verdünnt, mit Na_2CO_3 versetzt, bis der Niederschlag beginnt bleibend zu werden. Darauf wird Natriumacetat, etwas mehr als das doppelte vom verwandten Eisen, nebst etwas Essigsäure zugesetzt und gekocht. Darauf wird heisses Wasser bis zu einer Marke im Kolbenhalse nachgefüllt, gut umgerührt, die Temperatur bestimmt und schliesslich das Ganze auf ein grosses Faltenfilter gebracht. Man lässt ablaufen was ablaufen will, ungefähr $\frac{2}{3}$ des Ganzen. Das Filtrat wird ebenfalls gemessen, die Temperatur bestimmt und daraus berechnet der wie vielste Theil des Ganzen es ist. Dasselbe wird nach Zusatz von Na_2CO_3 stark eingedampft, wobei sich in der Regel noch Flocken von Eisenoxydhydrat abscheiden. Das Mangan wird nach der völligen Neutralisation mit Na_2CO_3 durch eingeleitetes Chlor in der Wärme gefällt. Das Superoxydhydrat, welches oft 10 pCt. Alkali enthält, wird abfiltrirt, getrocknet und darauf in möglichst wenig HCl gelöst. Die in einer Porcellanschale mässig verdünnte Lösung wird mit einer eben hinreichenden Menge von Na_2CO_3 gefällt, das Ganze auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht, endlich der Niederschlag mit heissem Wasser, anfangs durch Decantiren, rasch ausgewaschen, durch starkes Glühen wieder in Mn_3O_4 verwandelt und gewogen.

Phosphor. Zu 10 Gr. der in einem gut gekühlten Kolben befindlichen Substanz lässt man mittelst eines Hahnentrichters allmählich concentrirtes Königswasser fliessen. Nach dem Auflösen wird die überschüssige Säure möglichst vollständig abgedampft. In die darauf stark verdünnte Lösung wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff geleitet, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht und mit Natriumcarbonat neutralisirt. Hierauf wird Natriumacetat und etwas Eisenchlorid hinzugefügt und aufgekocht. Der abfiltrirte Niederschlag wird 24 Stunden lang mit verdünntem Schwefelammonium digerirt, abfiltrirt und schnell ausgewaschen. Aus dem bis auf 5 Cc. eingeengten Filtrat fällt man die Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonium-Magnesium.

II. Die Bessemerschlacke.

Die auf dem Stahlwerk Osnabrück fallende Bessemerschlacke ist vor den Schlacken anderer Werke, von denen übrigens nur wenige Analysen veröffentlicht sind, dadurch ausgezeichnet, dass sie hauptsächlich nur aus kieselsaurem Mangan besteht und in der Regel nicht über 7 pCt. Eisenoxydul enthält. Dieser Körper zeigte bei näherer Prüfung derartig interessante Eigenschaften, dass er zu einem eingehenden Studium aufforderte.

Die in Rede stehende Bessemerschlacke lässt sich vor dem Löthrohr nur unvollständig schmelzen; bei Zusatz von etwas Kalk oder Bleioxyd schmilzt sie zu einem schwarzen Glase. Ihre Härte ist = 5½ Sie ist nicht nur im amorphen, sondern auch im krystallinischen Zustande zu erhalten.

Im amorphen Zustande verbleibt sie bei schneller Abkühlung, z. B. bei den mittelst einer in den Converterinhalt getauchten Eisenstange erhaltenen Schlackenproben, und bildet dann eine steingutartige, undurchsichtige Masse von der hellen Farbe der Hohofenschlacke. An der Aussenfläche erscheint sie in Folge einer Oxydation mehr oder weniger braun gefärbt. Sie enthält stets vereinzelte, winzige, Eisenkügelchen eingeschlossen, welche bei der Untersuchung stets aus dem Pulver mit Hülfe eines Magneten entfernt wurden. Durch Salzsäure wird die amorphe Schlacke sehr leicht vollständig aufgeschlossen, auch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium zersetzt sie theilweise.

Die in Kasten abgelassene, langsam erstarrende Schlacke erscheint durch und durch krystallinisch, von Farbe dunkelbraun. Bruchstücke erinnern oft wenig an eine Schlacke, könnten vielmehr für ein dem Melaphyr ähnliches Eruptivgestein gelten. Der Bruch zeigt zuweilen 1.5 C. grosse Partien ausgebildeter Krystalle mit spiegelnden Spaltungsflächen. Das Pulver erweist sich unter dem mit Polarisationsapparat versehenen Mikroskop als aus durchscheinenden doppel brechenden Krystallfragmenten bestehend, untermischt mit undurchsichtigen amorphen Theilchen. Salzsäure greift das Pulver nur theilweise an, nämlich nur den zwischen den Krystallen lagernden Rest der amorphen Verbindung, wie unten noch näher begründet werden wird. Daher erscheint das längere Zeit mit Salzsäure erhitzte und darauf geschlämmte Pulver unter dem Mikroskop als ein reines Krystallmehl.

Die genauere chemische Zusammensetzung der Schlacke ist aus folgenden Analysen[1]) ersichtlich:

I.	a.	b.	Mittel.
SiO_2	43.86	43.60	43.73
MnO	45.52	45.31	45.41
FeO	9.07	9.01	9.04
Al_2O_3	2.06	1.92	1.99
CaO	Sp.	Sp.	—
	100.51	99.84	100.17.

[1]) In Bezug auf die Analyse von Bessemerschlacke sei erwähnt, dass die nach dem Aufschliesen mit Salzsäure resultirende SiO_2 nothwendig duch Schmelzen mit Na_2CO_3 von einem geringen, ihr hartnäckig anhaftenden Rest von MnO und FeO gereinigt werden muss. — Al_2O_3 wurde als Differenz aus der Summe $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und dem durch Massanalyse bestimmten Eisengehalt gefunden.

Diese Schlacke, von einer Charge mit abnorm gesteigerten Eruptionen entnommen, ist also nahezu ein neutrales Silicat; SiO_3Mn enthält 45.8 pCt. SiO_2, 54.2 pCt. MnO; SiO_3Fe enthält 45.4 pCt. SiO_2 und 54.6 pCt. FeO.

Die gewöhnlich fallende Schlacke ist erheblich saurer, aber ärmer an FeO. Von den nachfolgenden Analysen betrifft II. eine hellbraune, mit HCl etwas langsamer aufschliessbare Schlacke III. eine Probe krystallinischer Schlacke.

	II.	III.
SiO_2	53.5	52.7
MnO	36.5	38.2
FeO	6.7	6.5

Eine höchst interessante Eigenschaft der amorphen Schlacke ist ihre Fähigkeit sich leicht zu oxydiren. Ihr Pulver wird schon vor eintretender Glühhitze in der Luft schnell schwarzbraun unter Gewichtszunahme. Das Pulver der Schlacke No. I. in einer Platinschale rasch zum Glühen erhitzt verglimmt geradezu. Die volle Gewichtszunahme beim Glühen erfolgt schon nach wenigen Secunden und wurde durch anhaltendes Weiterglühen nicht vermehrt.

Dieselbe betrug für die Schlacke I. bei vier verschiedenen Versuchen in Procenten

1.89 2.06 1.90 2.00 Mittel = 1.96 pCt.

Für die Schlacke II. ergab sich die Gewichtszunahme

1.56 1.40 Mittel = 1.48 pCt.

Bei einer dritten Probe, welche das gleiche Aussehen wie II. hatte, und 6.72 pCt. FeO enthielt, fand man

1.46 1.52 Mittel 1.49 pCt.

Bei einer vierten Probe, deren Oberfläche ebenso dunkel erschien, wie bei No. I., ergab ein sehr sorgfältiger, mit 1.5198 Gr. ausgeführter, Versuch eine Zunahme von 0.0344 Gr. oder 2.26 pCt. Den FeO-Gehalt fand ich zu 10.57 pCt.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dass, trotzdem nur ein Bruchtheil theil der oxydirbaren Substanzen oxydirt wird, die Gewichtszunahme eine bestimmte ist. Hatte man die Probe absichtlich nicht fein genug zerrieben, so fand man eine geringere Zunahme, welche aber durch nachträgliches Feinreiben und abermaliges Erhitzen genau den normalen Betrag erreichte. Es ist ferner auf den ersten Blick zu bemerken, dass die Gewichtszunahme dem Gehalt an FeO proportional ist. Die 4 Quotienten aus den FeO-Gehalt und der Gewichtszunahme sind:

$$\frac{9.04}{1.96} = 4.61 \quad \frac{6.70}{1.48} = 4.53 \quad \frac{6.72}{1.49} = 4.51 \quad \frac{10.57}{2.26} = 4.68$$

Würde nun das FeO allein oxydirt, so müsste die Zunahme $\frac{1}{9}$ des FeO-Gehalts betragen. Sie ist aber doppelt so gross. Durch Multiplication des FeO-Gehalts mit $\frac{2}{9}$ erhält man die resp. Werthe

2.07 1.48 1.49 2.35

welche mit den gefundenen Gewichtszunahmen gut übereinstimmen. Demnach muss mit jedem Molekül FeO gleichzeitig ein Molekül MnO zu Mn_2O_3 oxydirt sein. Es bildet sich mit anderen Worten beim Erhitzen der amorphen Bessemerschlacke das gemischte Oxyd $FeMnO_3$. Ob diese Verbindung schon isolirt worden ist, weiss ich nicht, jedenfalls ist ihre Existenz von vorn herein nicht unwahrscheinlich.

Dass in der geglühten Schlacke höher oxydirtes Mangan enthalten ist, geht daraus hervor, dass sie mit Salzsäure Chlor entwickelt. Trocknes HCl bildet beim Ueberleiten schon in der Kälte Chlor. In der Glühhitze ebenso, wobei auch etwas Eisenchlorid gleichzeitig mit dem Wasser in dem kalteren Theil der Röhre niedergeschlagen wird, zum Beweise, dass auch Fe_2O_3 vorhanden gewesen. Aus dem in HCl geglühten Rückstande zieht Wasser eine relativ grosse Menge von $MnCl_2$, welches nur mit wenig Eisen verunreinigt ist. Der extrahirte Rückstand liefert, nachdem er wieder an der Luft erhitzt, mit Salzsäure nochmals Chlor.

Bemerkenswerth ist, dass die geglühte Schlacke selbst durch tagelanges Erwärmen mit Salzsäure nur unvollständig aufgeschlossen wird.

Durch Wasserstoff wird die durch Glühen an der Luft oxydirte amorphe Schlacke schon in gelinder Hitze rasch und vollständig reducirt.

Diese leichte Reduction führt zu der Vermuthung, dass der aufgenommene Sauerstoff schon durch starke Hitze wieder aufgetrieben wird. Dieselbe findet darin ihre Bestätigung, dass eine bis zum Schmelzen erhitzte Probe vom entweichenden Sauerstoffgas aufkocht. Dieser Versuch wird mit dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ausgeführt, in dessen Flamme an einem Platinöhr das Schlackenpulver gebracht wird. Durch spärlich bemessene Sauerstoffzufuhr muss man es dahin bringen, dass die Hitze nicht über den Schmelzpunkt des Platins hinausgeht.

Die Fähigkeit der Bessemerschlacke bei schwachen Glühen Sauerstoff aufzunehmen und denselben in der Weissgluth wieder abzugeben verleiht ihr vielleicht eine gewisse active Rolle bei den indirecten Verbrennungen im Converter.

In den durch vorstehende Untersuchung ermittelten Thatsachen liegt auch die wissenschaftliche Begründung der für die Leitung des

Bessemerprocesses so werthvollen Schlackenprobe[1]). Nach dem Kippen des Converters wird nämlich in das Bad eine Eisenstange getaucht, welche nachher mit einer Schicht amorpher Schlacke umhüllt ist. Die glänzende Aussenfläche ist mehr oder weniger braun gefärbt. Erscheint sie zu hell, so wird weiter geblasen bis zu der Nüance, welche nach langer Erfahrung einem guten Produkte zugehört. Helle Oberfläche ist nun gleichbedeutend mit schwacher Oxydation oder nach dem Obigen mit einem geringen Eisengehalt. Es sind folglich im Bade noch hinreichend leicht verbrennliche Substanzen vorhanden. Eine dunkle, eisenreichere Schlacke zeigt eine starke Vermehrung des Oxyduls im Bade. Ist die Schlacke schwarz, so kann die Charge nur durch starken Zusatz von Spiegeleisen gerettet werden.

Die im Eingange charakterisirte krystallinische Schlacke erfährt im gepulverten Zustande durch Erhitzen nur eine unbedeutende Bräunung und Gewichtsvermehrung. 1.142 Gr. der Schlacke No. III. erfuhren nach kurzem Erhitzen eine Zunahme von nur 0.0030 Gr. oder 0.26 pCt., welche durch 10 Minuten lang fortgesetztes Glühen nicht im mindesten gesteigert wurde. Der FeO-Gehalt von 6.5 pCt. hätte eine Gewichtszunahme von 1.44 pCt. erwarten lassen. Daraus folgt, dass die krystallisirte Verbindung keinen Sauerstoff aufnimmt, und dass die geringe Gewichtszunahme nur von der Oxydation des zwischen den Krystallen lagernden Restes amorpher Substanz herrührt. Diese Behauptung wird durch folgende Probe bewiesen. 1.607 Gr. der feingepulverten ungeglühten krystallinischen Schlacke wurden 2 Stunden lang mit Salzsäure erhitzt, wobei, wie erwähnt, eine partielle Aufschliessung stattfindet. Der mit etwas SO_4H_2 zur Trockne gebrachte Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen. In der so erhaltenen Lösung zeigte Chamäleon 1.12 pCt. FeO an. Der Quotient aus der gesammten und der durch HCl ausgezogenen Eisenmenge ist 5.8; die gefundene Gewichtszunahme in die zu erwartende dividirt, giebt den Quotienten 5.5. Demgemäss enthielt die krystallinische Verbindung in 5.8 Theilen 1 Theil amorphe Verbindung, welche letztere allein mit HCl aufgeschlossen und beim Erhitzen nach Massgabe des oben aufgefundenen Gesetzes oxydirt wurde.

---

[1]) Bei Verwendung manganarmen Bessemerroheisens, z. B. englischen Hämatiteisens, lässt sich die Schlackenprobe nicht ausführen, weil die Schlacke nicht schmilzt und durch und durch schwarz ist.

134. H. Kämmerer und E. Benzinger: Ueber Jodabkömmlinge der Phenole.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Industrieschule zu Nürnberg.]

(Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Trägt man in sehr verdünnte erwärmte alkalische Lösungen der Phenole mittelst Jodkalium gelöstes Jod bis zur Sättigung ein, so erhält man Niederschläge, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und ihrer charakteristischen Färbung unser Interesse erregten. Phenol selbst giebt einen rothen, Thymol einen schwach violett gefärbten Niederschlag, käufliches Creosot zuerst eine grünbraune, fluorescirende Lösung und schliesslich eine voluminöse, schmutzig braune Fällung. Wir untersuchten bisher vorzugsweise die Reactionsprodukte, welche unter den bezeichneten Verhältnissen Phenol und Jod geben und theilen in dieser ersten Mittheilung einige der von uns gewonnenen Resultate mit.

Um das Produkt der Einwirkung von Jod auf Phenol zu erhalten, fanden wir es zweckmässig, 300 Gr. krystallisirtes kohlensaures Natrium in 1 Liter Wasser zu lösen, in die siedende Lösung 10 Gr. Phenol und alsdann so lange in Jodkalium gelöstes Jod einzutragen, bis ein Ueberschuss desselben sich durch den Geruch bemerklich macht. Man verbraucht dazu 70—75 Gr. Jod, zu deren Lösung ca. 45 Gr. Jodkalium, und verdünnt passend auf 600 Cc. Zur Entfernung des Jodüberschusses fügt man schliesslich der stets siedend erhaltenen Lösung noch 30 Gr. kohlensaures Natrium zu und filtrirt. Der Niederschlag besitzt bei gelungener Operation eine intensiv rothbraune Farbe, während das Filtrat ungefärbt ist. Sollte dieses gefärbt sein, so fehlte es an kohlensaurem Natrium und muss solches nachträglich zugesetzt werden. Wendet man nicht die angegebene Menge kohlensaures Natrium an, so erhält man zuerst eine intensiv dunkelblau violette Lösung, aus welcher nach Zusatz von Soda und Jod der rothbraune Körper ausfällt. Uebersättigt man die blauviolette Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein scharlachrother Niederschlag, über den wir in einer folgenden Mittheilung berichten werden. Neben dieser erhält man gewöhnlich auch eine aus den Mutterlaugen mit Alkohol ausziehbare, weisse, krystallinische Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt und deren Jodgehalt von uns zu 57.09 pCt. gefunden wurde. Wir versuchten mit dem durch Behandlung mit Natriumamalgam in wässrig alkoholischer Lösung entjodeten Produkte vergeblich durch Chlorwasser in ammoniakalischer Lösung oder durch Brom in wässeriger Lösung eine der für Phenol so charakteristischen Reactionen zu erhalten. Da der Schmelzpunkt der jodhaltigen Verbindung viel höher liegt, als der eines der Monojodphenole und durch Behandlung mit Natriumamalgam kein Phenol, sondern

ein durch Säure fällbarer, farbloser Körper erhalten wird, glauben wir in der farblosen, jodhaltigen Verbindung ein Dijoddiphenylhydrochinon

$$\begin{array}{c} C_6\,H_3\,J\,O\,H \\ | \\ C_6\,H_3\,J\,O\,H \end{array}$$

erblicken zu dürfen. Obige Formel verlangt 57.78 pCt. Jod. Durch Erwärmen mit kohlensaurem Natrium und Jod geht diese Verbindung sofort in die unlösliche rothbraune Verbindung über, zu der sie in naher genetischer Beziehung zu stehen scheint.

Den rothbraunen Niederschlag wäscht man zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und krystallisirt ihn wiederholt aus Schwefelkohlenstoff, indem er sich leicht mit intensiv rother Farbe löst. In Aether, Benzol, Chloroform löst er sich nicht auf. Beim Erhitzen für sich auf 200°, zersetzt sich die rothbraune Verbindung und geht in einen schmutzig braun gefärbten Körper über. Die Analysen der auf angegebene Weise gereinigten rothen Verbindung führten zu Resultaten, die mit den von Lautemann erhaltenen Zahlen bei Analyse des von ihm entdeckten, roth gefärbten Zersetzungsproduktes der Trijodsalicylsäure und des Trijodphenols ebenso gut übereinstimmen, wie die von Lautemann (Liebig's Annalen 120, 137) und später von Kekulé (Liebig's Annalen 131, 221) für diesen Körper angegebenen Eigenschaften, so dass wir die Identität beider Verbindungen nicht bezweifeln. Es sei hier bemerkt, dass nicht nur Salicylsäure, sondern auch Para- und Metaoxybenzoësäure bei gleicher Behandlung rothe, unlösliche Niederschläge geben, die in allen Eigenschaften dem aus Phenol erhaltenen gleichen. Lautemann drückte die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $C_6\,H_2\,J_2\,O$ aus, welche den Resultaten seiner, sowie unserer eigenen Analyse entspricht.

Gleichwohl können wir diese Formel nicht als den wirklichen Ausdruck der Molekulargrösse der rothen Verbindung gelten lassen. Wir glaubten schon aus der Färbung der Verbindung auf eine chinonartige Natur derselben schliessen zu dürfen, und erhitzten zur Prüfung dieser Ansicht unsere Substanz mit frisch bereiteter wässeriger Lösung von schwefliger Säure im geschlossenen Rohre, wobei, falls ein Chinon vorlag, Schwefelsäure entstehen musste. Es trat schon bei 100° nach 2 Stunden Entfärbung ein und die von dem unlöslichen, weissen, krystallinischen Zersetzungsprodukte getrennte Mutterlauge enthielt neben schwefliger Säure reichliche Mengen von Schwefelsäure, dagegen keine Jodwasserstoffsäure. Wir wiederholten den Versuch mit einer abgewogenen Substanzmenge, und ermittelten die Menge der gebildeten Schwefelsäure durch Wägung als Bariumsulfat. Wir erhielten auf 100 Theile der Substanz 14.23 Theile $H_2\,S\,O_4$, während

0.5045 Gr. Substanz 0.5055 Gr. des farblosen Zersetzungsproduktes entsprechend 100.2 pCt. gaben. Wir konnten bis jetzt diese Zahlen nicht den nothwendigen Controlen unterziehen, glauben aber immerhin aus den Versuchen schliessen zu dürfen, dass die Substanz wirklich chinonartiger Natur sei. Dieses vorausgesetzt müsste aber die Formel Lautemann's eine Verdoppelung zu $C_{12} H_4 J_4 O_2$ erfahren, die einem Tetrajoddiphenylenchinon

$$\begin{matrix} C_6 H_2 J_2 O \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6 H_2 J_2 O \end{matrix}$$

zukommt. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf diesen Körper verläuft entsprechend folgender Formel

$$C_{12} H_4 J_4 O_2 + H_2 O + H_2 S O_3 = H_2 S O_4 + C_{12} H_6 J_4 O_2.$$

Die berechnete Menge $H_2 S O_4$ würde nach dieser Annahme in guter Uebereinstimmung mit unserem Versuche 14.24 pCt., das Hydrochinon 100.2 pCt. der angewendeten Substanzmenge betragen.

Diese Zahlen schliessen eine complicirtere Constitution mit mehr als zwei Benzolresten aus. Nimmt man an ein Körper von der Zusammensetzung $C_6 H_2 J_2 O$ werde von schwefliger Säure unter Bildung Schwefelsäure in Dijodphenol übergeführt, so erforderte diese Umwandlung die Bildung der doppelten Menge Schwefelsäure nämlich 24.48 pCt. Ausserdem müsste das farblose Reductionsprodukt ein Dijodphenol sein. Der von uns erhaltene Körper besitzt jedoch keine Eigenschaften die ihn als eines der bekannten Dijodphenole erkennen oder eine neue Isomerie davon vermuthen liessen. Wir kommen in einer späteren Mittheilung auf derselben zurück.

Den analytischen Zahlenresultaten zufolge könnte der rothe Körper ebenso gut ein tetrajodirtes Diphenylchinon sein und wir müssen bemerken, dass der grössere Theil der von uns erhaltenen Zahlen sich noch leichter dieser Formel anpasst als der des Tetrajoddiphenylendioxydes, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet für Tetrajod-diphenyl-dioxyd $C_{12} H_6 J_4 O_2$		Gefunden					Berechnet für Tetrajod-diphenylendioxyd $C_{12} H_4 J_4 O_2$	
		K. u. B.		Lautemann		Mittelwerthe		
		1	2	1	2			
C_{12}	20.86	20.49	20.32	20.90	20.60	20.58	20.93	C_{12}
H_6	0.87	0.91	1.02	0.75	0.90	0.89	0.58	H_4
J_4	73.63	73.19	73.43	—	73.50	73.50	73.82	J_4
O_2	4.64	5.41	5.23	—	5.10	5.10	4.67	O_2

Mit Annahme dieser Formel $C_{12} H_6 J_4 O_2$ blieben indess die Entstehungsweisen des rothen Körpers aus Trijodphenol und Trijod-

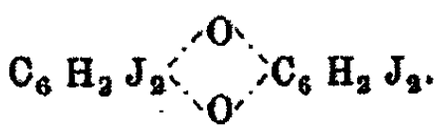
salicylsäure unter dem Einflusse von Alkalien unverständlich, während die von uns vorgeschlagene Formel damit gut übereinstimmt, wie folgendes Schema zeigt.

$$2C_6H_2J_3OH + 2KOH = 2KJ + 2H_2O + C_{12}H_4J_4O_2.$$

Die Entstehung aus Phenol lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$2C_6H_5OH + 12J + 4Na_2CO_3 = C_{12}H_4J_4O_2 + 8NaJ + 4CO_2 + 4H_2O.$$

Man kann auch vorgängige Entstehung von Trijodphenol mit sofortiger Zersetzung dieses durch Alkalicarbonat annehmen, und erschiene dann die von uns aufgefundene Entstehungsweise des rothen Körpers als eine Combination der Darstellung von Trijodphenol und seiner Zersetzung durch Alkalien. Die Formel $C_{12}H_4J_4O_2$ kommt auch tetrajodirten ätherartigen Abkömmlingen des dihydroxylirten Benzols zu:



Diese noch unbekannten Verbindungen lassen jedoch eine Zersetzung durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure nicht erwarten.

Als eine weitere Stütze für unsere Auffassung der rothen Verbindung als Tetrajoddiphenylendioxyd dürfen wir ihr Auftreten bei der Zersetzung der Dijoddiphensäure durch gebrannten Kalk (G. Schultz, S. 217 dieses Jahrganges) bezeichnen; wobei gleichzeitig eine zweite Diphenylenverbindung, das Diphenylenketon, entsteht. Mit unserer Auffassung der rothen Verbindung steht endlich seine Entstehung aus dem farblosen, weissen Dijoddiphenylhydrochinon in gutem Einklange und falls sich unsere Ansichten durch unsere eingehenderen Untersuchungen bestätigen, erschiene als einfachstes Redactionsprodukt aus Phenol und unterjodigsauren Alkalien das Diphenylhydrochinon

$$\begin{matrix} C_6H_4OH \\ \vdots \\ C_6H_4OH \end{matrix}$$

das durch Abspaltung von je 1 Wasserstoffatom aus 2 Phenolmolekülen und Vereinigung der beiden Reste entstehen kann. Aus diesem würde durch Substitution von Jod das Dijoddiphenylhyorochinon und daraus endlich durch gleichzeitige Jodsubstitution und Oxydation der rothe Körper, das Tetrajoddiphenylendioxyd gebildet. Folgende Formelgleichungen drücken die Reactionen aus.

1) $2C_6H_5OH + NaOJ = NaJ + C_{12}H_{10}O_2 + H_2O.$

2) $C_{12}H_{10}O_2 + 4J + Na_2CO_3 = C_{12}H_8J_2O_2 + 2NaJ + H_2O + CO_2.$

3) $C_{12}H_6J_2O_2 + NaOJ + 4J + Na_2CO_3 = C_{12}H_4J_4O_2 + 3NaJ + H_2O + CO_2$.

Möglicherweise gelingt es, die noch fehlenden Glieder dieser Gruppe bei Verarbeitung grösserer Mengen, womit wir beschäftigt sind, zu isoliren.

---

135. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jahresperiode und Tagesperiode des Gehalts der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf.

Ich habe in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte VII, 1706) den Beweis beigebracht, dass die atmosphärische Luft das Wasserstoffhyperoxyd in Dampfform enthält. Zu einer regelmässigen, quantitativen Bestimmung desselben würde es jedenfalls am besten sein, bestimmte Volume Luft durch titrirte Lösungen zu leiten, die eine solche zulassen. Allein meine Bemühungen, eine derartige Methode, die Anspruch auf Exactheit machen könnte, auszuarbeiten, sind bisher nicht mit Erfolg gekrönt worden. Ich musste daher bei dem Verfahren bleiben, welches früher von mir beschrieben ist, und welches darin besteht, dass ich künstlichen Thau oder Reif bereite, in ihnen das Wasserstoffhyperoxyd calorimetrisch bestimme, und aus dem gefundenen Gehalt unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Lufttemperatur und der Spannkraft des Wasserdampfes nach der S. 1707 meiner ersten Mittheilung gegebenen Gleichung das Gewicht oder Volum von dampfförmigem Hyperoxyd in einem gegebenen Volum Luft berechne. Dieses Verfahren giebt hinreichend genaue Resultate, so lange der Zustand der Atmosphäre erlaubt künstlichen Thau zu bereiten, also für den hiesigen Ort in der Zeit vom Mai bis September. Wegen der sehr geringen absoluten Feuchtigkeit der Luft in den Monaten Januar bis März ist künstlicher Reif während dieser Zeit nur mit den kräftigsten Kältemischungen zu erzielen, und zur Erlangung von zur genaueren Untersuchung ausreichenden Mengen Reif sind so bedeutende Massen von Kältemischungen erforderlich, dass ich darauf verzichten musste meine Untersuchungen auf diese Zeit des Jahres auszudehnen. Im October, November, December und April genügt meistens eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, auch lässt sich der Gehalt von Hyperoxyd im erhaltenen Reif in den meisten Fällen noch quantitativ bestimmen, allein da es mir nicht möglich wurde für Reif eine Kühlfläche von bestimmter und gleichmässiger Temperatur herzustellen, so

musste auf eine genaue Verrechnung der Versuchsdaten verzichtet werden.[1])

Aus folgender Tabelle ist ersichtlich, wann und wie oft künstlicher Thau oder Reif bereitet und untersucht wurde, so wie auch, welche Resultate im Mittel für verschiedene Monate erhalten wurde.

Tabelle A.

Künstlicher Thau und Reif wurde bereitet:				Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen	
In den Monaten	Zu verschiedenen Zeiten des Tages	Zu verschiedenen Zeiten der Nacht	überhaupt	Milligr. H_2O_2 in 1 Liter Thau oder Reif	Cubikc. H_2O_2 Dampf in 1000 Cc. Luft
	Mal	Mal	Mal		
Juli . . . 1874	21	8	29	0.144	0.389
August . . -	17	3	20	0.105	0.364
September -	5	2	7	0.071	— [2])
October . -	5	3	8	0.056	— [2])
December -	1	—	1	0.045	— [2])
März . . . 1875	1	1	2	0.055	— [2])
Juni . . . -	15	7	22	0.128	0.317
Juli. . . . -	34	15	49	0.137	0.396
Im Ganzen	99	39	138	—	—

Wenn wir nun auch für einen Theil des Jahres keine directen Bestimmungen des Gehaltes der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf haben, so erlauben die vorhandenen Beobachtungen in Verbindung mit den regelmässig über den Regen und Schnee angestellten (s. meine zweite Mittheilung S. 482 dieses Jahrgangs) doch es für höchst wahrscheinlich zu halten, dass das Wachsen und Abnehmen des Gehaltes der Luft an Hyperoxyddampf im Grossen und Ganzen während des Jahres denselben Gang geht, der für den Wasserstoffhyperoxydgehalt der gewöhnlichen atmosphärischen Niederschläge festgestellt ist.

Hierbei ist allerdings zweierlei zu berücksichtigen. Die flüssigen Niederschläge bereichern sich, wie bereits früher erwähnt ist, an Hyperoxyd während des Falles durch die niederen Luftschichten, die festen nicht oder wenig. Daraus folgt, dass unter sonst gleichen Umständen der feste Winterniederschlag gegenüber dem flüssigen Sommerniederschlag um vieles ärmer an Hyperoxyd sein muss, als die Winterluft

[1]) Bei einer in meiner ersten Mittheilung (S. 1707) gegebenen Berechnung habe ich für die Kühlfläche bei der Thaubereitung die Temperatur = 6° C. gesetzt. Ich habe mich später durch den directen Versuch überzeugt, dass dies viel zu hoch ist; ich fand, dass die Temperatur der Kühlfläche je nach der Lufttemperatur schwankte, und zwar bei dem von *mir* benutzten *Condensationsapparat* zwischen 1.7 und 2.0° C. (für Lufttemperaturen zwischen 6 und 30° C.). Diese Zahlen sind meinen gegenwärtigen Berechnungen zu Grunde gelegt.

[2]) In diesen Monaten war entweder ausschliesslich oder theilweise Reif bereitet, aus dessen Gehalt an H_2O_2 aus oben angeführtem Grunde eine genaue Berechnung des Gehaltes der Luft an H_2O_2-Dampf nicht möglich war.

gegenüber der Sommerluft. Andererseits wird aber im Winter, wegen der geringeren absoluten Feuchtigkeit der Luft, bei der Condensation des Wasserdampfes eine verhältnissmässig viel concentrirtere Lösung von Wasserstoffhyperoxyd resultiren, als im Sommer. Und da diese Umstände sich gegenseitig einigermaassen compensiren, so behält unser Schluss bezüglich der wahrscheinlichen Gleichartigkeit der Jahrescurve des dampfförmigen Hyperoxydes der Luft mit derjenigen des im Regen und Schnee condensirten seine Berechtigung.

Die Abhängigkeit des Gehaltes der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf von der Tageszeit ergab sich bereits mit hinreichender Sicherheit aus den Beobachtungen über den künstlichen Thau und Reif, welche in meiner ersten Mittheilung kurz besprochen sind. Um diese Gesetzmässigkeit, welche für die Frage über den Ursprung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxydes von grosser Wichtigkeit ist, ausser allen Zweifel zu stellen, unternahm ich im Hochsommer 1875 noch eine Reihe Untersuchungen dieser Art. Vorzugsweise bei schönem Wetter wurde in drei Perioden, im Ganzen an 14 Tagen, ununterbrochen Tag und Nacht künstlicher Thau bereitet, so zwar, dass von Mitternacht beginnend, immer nach 4 Stunden ein neuer Cylinder mit Eis aufgestellt wurde. Gleichzeitig wurden stündlich meteorologische Beobachtungen gemacht.

In folgender Tabelle B sind die gefundenen Gehalte an Wasserstoffhyperoxyd zusammengestellt, und zwar in den Columnen unter a. Milligramm Hyperoxyd in 1 Liter künstlichen Thaues, unter b. Cubikcentimeter Hyperoxyddampf in 1000 Cubikmetern Luft. Die einzelnen Zahlen beigesetzten Sternchen (*) deuten an, dass es vor oder während der betreffenden Thaubereitung regnete.[1]) Die „Mittel", welche in Klammern (—) eingeschlossen sind, beziehen sich auf Bestimmungen, die bei regenfreier Zeit gemacht sind. Die nicht in Klammern eingeschlossenen „Mittel" sind aus allen Bestimmungen abgeleitet, gleichviel ob sie bei gutem Wetter oder während eines Regens oder nach einem solchen gemacht sind.

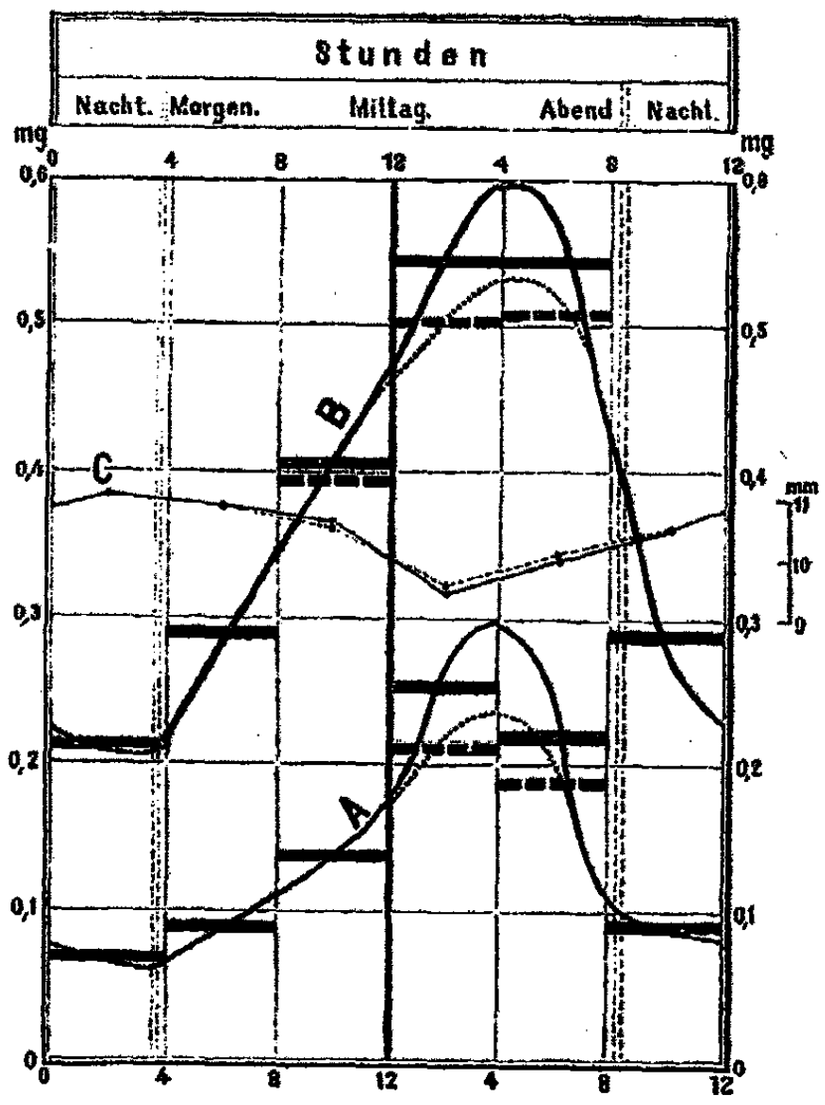
[1]) Die Condensationsapparate waren, wie früher, vor Regen und Sonnenschein geschützt, standen jedoch sonst an freier Luft, und zwar im Parke der hiesigen Akademie.

Tabelle B.

1875	Vormittags						Nachmittags					
	0—4h		4—8h		8—12h		0—4h		4—8h		8—12h	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
27. Juni	—	—	—	—	0.07	0.11	0.20	0.24	0.12	0.25	0.045	0.10
28. -	0.04	0.09	0.04	0.12	0.07	0.18	0.28	0.60	0.15	0.45	0.10	0.30
29. -	0.08	0.20	0.07	0.21	0.09	0.27	0.30	0.77	0.20	0.79	0.045	0.21
30. -	0.04	0.17	0.04	0.18	0.10*	0.37*	0.30	0.64	0.32	0.46	0.13	0.26
1. Juli	0.09	0.18	0.14	0.30	0.18*	0.34*	0.13*	0.24*	—	—	—	—
2. -	—	—	—	—	0.10	0.21	0.15	0.30	0.25	0.48	0.13	0.37
3. -	0.12	0.21	0.20	0.32	0.40	0.51	0.39	0.53	0.25	0.53	0.13	0.39
4. -	0.10	0.32	0.17	0.59	0.22	0.75	0.12*	0.48*	0.10*	0.39*	0.10	0.38
5. -	0.09	0.30	0.08	0.27	0.12	0.40	—	—	—	—	—	—
10. -	—	—	—	—	—	—	0.22	0.42	0.18	0.39	0.08	0.21
11. -	0.06	0.13	0.04	0.10	0.10	0.37	0.20	0.61	0.22	0.73	0.05	0.25
12. -	0.05	0.24	0.08	0.39	0.15	0.74	0.17	0.78	0.12	0.57	0.08	0.37
13. -	0.05	0.24	0.08	0.42	0.10	0.48	0.18	0.56	0.28	0.80	0.08	0.30
14. -	0.06	0.26	0.05	0.23	0.08	0.42	0.12*	0.34*	0.08*	0.24*	—	—
Mittel	0.071	0.213	0.090	0.285	(0.136) 0.137	(0.404) 0.396	(0.251) 0.212	(0.545) 0.501	(0.217) 0.189	(0.545) 0.507	0.088	0.285

Die aus diesen Bestimmungen für gleiche Tageszeiten berechneten Mittel sind in Fig. III graphisch dargestellt, und zwar durch die horizontalen dicken Linien. Die vollen Linien bezeichnen die Mittel aus den Bestimmungen, die ausschliesslich bei regenfreiem Wetter gemacht sind, die unterbrochenen (bezw. punktirten) Linien umfassen alle Bestimmungen ohne Unterschied. Diese horizontalen Linien haben zur Construction der Tagescurven gedient, der Art, dass die oberhalb und unterhalb einer jeden Horizontalen befindlichen Flächenräume, welche von dieser selbst, von der Curve und den die Zeitgrenzen der Thaubereitung bezeichnenden Verticalen eingeschlossen werden, gleich gemacht wurden.

Fig. III.



A. MgH_2O_2 in 1 Liter künstlichen Thaues.
B. Cc. H_2O_2-Dampf in 1000 Cc. Luft.
C. Dampftension in Mm.
[Für die Zeit vom 27. Juni bis 14. Juli 1875.]

Die Curve A giebt Milligramme H_2O_2 in 1 Liter künstlichen Thaues an, die Curve B Cubikcentimeter H_2O_2-Dampf in 1000 Cubikmetern Luft.

Der Umstand, dass die Linie A ihre höchste Höhe vor 4^h Nachmittags, die Linie B aber nach dieser Zeit hat, ist durch den Umstand

bedingt, dass die absolute Feuchtigkeit der Luft ihr Minimum zwischen 12^h und 4^h Nm. hat, wie aus der Linie C zu ersehen ist, welche die aus den gleichzeitigen stündlichen Beobachtungen abgeleiteten Mittel der Dampftension für verschiedene Tageszeiten in *Mm.* angiebt.

Die Tabelle B und die graphische Darstellung machen die Beziehung des Gehaltes der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf zu der Tageszeit so anschaulich, dass es keiner weiteren Erklärung bedarf. Was in dieser Beziehung in meiner ersten Mittheilung über den Hyperoxydgehalt des künstlichen Thaues und Reifes gesagt ist (diese Berichte VII, 1704), behält seine Gültigkeit auch für den Gehalt der Luft an Hyperoxyddampf, nur dass — aus eben angeführtem Grunde — das Maximum des letzteren etwas näher dem Abend zu liegt.

Dass, wie die Tabelle B zeigt, die Einzelfälle Abweichungen von dem allgemeinen Gesetz aufweisen, ist etwas in meteorologischen Erscheinungen sehr Gewöhnliches. Sie erklären sich im vorliegenden Falle sehr befriedigend durch den alterirenden Einfluss einiger Nebenumstände, namentlich durch den Einfluss der Bewölkung, des Niederschlages, der Anwesenheit von Staub, Rauch, organischen Materien u. s. w. in der Luft, und wahrscheinlich auch der Windrichtung.

Der Unterschied zwischen dem Gehalt der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf am Tage und dem der Nacht nimmt übrigens in dem Maasse ab, als die Tage kürzer werden, mit anderen Worten, die Amplitude der täglichen Schwankungen verringert sich vom Sommer zum Winter hin. Die starke Krümmung der in Fig. III gegebenen Tagescurve hat ihre Gültigkeit also nur für die Zeit kurz nach dem Sommersolstitium.

Ich habe auch einige Untersuchungen der Luft in geschlossenen Räumen angestellt.

In einem Auditorium, das 4 Wochen lang nicht benutzt war, zeigte sich bei (allerdings nicht ganz dicht) geschlossenen Fenstern am 21. Juli 1874 während der Zeit von $7^h\,30^m$ Vm. bis $7^h\,30^m$ Nm. ein durchschnittlicher Gehalt von 0.17 Cc. Wasserstoffhyperoxyddampf in 1000 Cbm. Luft.

Der in schlecht gelüfteten Wohnzimmern künstlich bereitete Thau giebt keine Reactionen auf H_2O_2. Giebt man jedoch durch Oeffnen der Fenster der frischen Luft Zutritt, so erhält man im künstlichen Thau Reactionen. Beispielsweise wurde in meiner Wohnung bei theilweise geöffneten Fenstern und bei ziemlich heftigem Westwind zwischen 0^h Nm. und 4^h Nm. am 30. August 1877 Thau erhalten, der in 1 L. 0.08 Mg. H_2O_2 enthielt. Für die gleichzeitig beobachtete mittlere Temperatur von 17.5° C. und 10.3 Mm. Dampftension berechnet sich daraus 0.25 Cc. H_2O_2 in 1000 Cbm. Luft.

Petrowskoje Rasumowskoje b. Moskau, d. 2./14. März 1878.

136. L. Barth: Ueber einige Thymolderivate.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Hinblicke auf ähnliche Arbeiten, die in anderen Laboratorien im Gange sind, erlaube ich mir kurz aus einer demnächst zu publicirenden ausführlicheren Untersuchung mitzutheilen, dass aus Thymol durch schmelzendes Kali vier Säuren gebildet werden. Zwei davon sind bereits bekannt: Oxybenzoësäure und die jüngst von Burkhardt beschriebene Oxyterephtalsäure. Eine dritte Säure hat die Formel $C_{10}H_{12}O_3$, krystallisirt in hübschen, farblosen, etwas spröden, ziemlich schwerlöslichen Nadeln, schmilzt bei 143° und giebt wohlcharakterisirte Salze. Ich will sie Thymoloxycuminsäure nennen. Eine Säure von gleicher Zusammensetzung hat Cahours (Ann. Chem. Pharm. Bd. 109, S. 20) aus Amidocuminsäure dargestellt, die dürftigen Angaben darüber gestatten jedoch keinen Vergleich mit der von mir erhaltenen. Auch Crumpelik hat eine Notiz über Oxycuminsäure mitgetheilt (diese Ber. III, 476) ohne später nochmals darauf zurückzukommen. Die Säure Crumpelik's ist aber jedenfalls von den beiden oben genannten dadurch unterschieden, dass sie das Hydroxyl in der Propylgruppe enthält. — Endlich erhält man auch in nicht bedeutenden Mengen eine vierte Verbindung, die wie es scheint der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ entspricht. Diese Säure ist sehr schwierig rein zu erhalten, leicht löslich in Wasser und aus dieser Lösung durch Bleizucker fällbar. Sie giebt mit Eisenchlorid eine äusserst intensive, rothe Farbenreaction. Nach den Analysen ihrer Salze ist sie zweibasisch. Ich bezeichne sie als Thymolsäure. In Bälde hoffe ich, wie gesagt, über diese Substanzen eingehender berichten zu können.

Wien, den 15. März 1878.

---

137. F. Allihn: Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther.

(Eingegangen am 19. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zahlreiche im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche hatten den Zweck, Analogien in dem Verhalten des Carbonylchlorides und Sulfurylchlorides nachzuweisen. U. a. hat Behrend[1]) Sulfurylchlorid auf Alkohole einwirken lassen und gefunden, dass es sich dabei dem Carbonylchlorid vollkommen analog verhält. Bei der Untersuchung des Verhaltens von Sulfurylchlorid gegen Ketone habe ich bis jetzt keine positiven Resultate erhalten. Sulfurylchlorid wirkt zwar auf Aceton sehr energisch ein unter Entbindung von Schwefligsäure-Anhydrid und Chlorwasserstoff, indessen gelang es mir nicht hierbei reines

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 2, 15, 23.

Monochloraceton oder Dichloraceton zu bekommen. Die analytischen Resultate, sowie die Eigenschaften des Reactionsproduktes lassen vermuthen, dass dasselbe ein Gemisch von Mono- und Dichloraceton gewesen ist.

Die Beobachtung, dass Sulfurylchlorid hiernach chlorirend auf die Ketone einwirkt, machte es wahrscheinlich, dass auch die Ketonsäureäther, welche in mehrfacher Beziehung einen ausgesprochenen Ketoncharakter zeigen, durch dasselbe gechlort worden. Um dies festzustellen, untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Ehrlich die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther.

Als ich Acetessigäther mittelst eines Hahntrichters langsam zu Sulfurylchlorid (in äquivalenten Mengenverhältnissen) zufliessen liess, trat sofort eine starke Erwärmung des letzteren ein, und Ströme von Schwefligsäure-Anhydrid und Chlorwasserstoff entwichen. Die Gasentwickelung hörte auf, als etwa die Hälfte des Acetessigäthers zugetropft war. Beim Zusatz der zweiten Hälfte war gar keine Einwirkung mehr bemerkbar. Es liess sich hieraus schliessen, dass zur Beendigung der Reaction zwei Moleküle Sulfurylchlorid erforderlich sein würden. Als deshalb eine weitere Portion Sulfurylchlorid hinzugefügt wurde, trat sogleich die Gasentwickelung wieder ein und dauerte fort, bis genau zwei Moleküle Sulfurylchlorid auf ein Molekül Acetessigäther verbraucht waren. Die resultirende, gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde durch Erwärmen von dem gelösten Schwefelsäure-Anhydrid und Chlorwasserstoff befreit und aus dem Oelbad destillirt, wobei fast alles zwischen 205° und 208° überging.

Die farblose, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit entspricht in ihren Eigenschaften vollkommen dem von Conrad[1]) durch Einleiten von überschüssigem Chlor in Acetessigäther dargestellten Acetdichloressigäther. Die Analyse bestätigte, dass diese Verbindung vorlag.

Verbrennung: 0.3803 Gr. Substanz gaben 0.5045 Gr. CO_2, entspr. 35.9 pCt. C und 0.1490 Gr. H_2O, entspr. 4.3 pCt. H.

Chlorbestimmung: 0.1775 Gr. Substanz gaben 0.2513 Gr. AgCl, entspr. 35.0 pCt. Cl.

Die Formel des Acetdichloressigäthers $C_6H_8Cl_2O_3$ verlangt 36.2 pCt. C, 4.0 pCt. H und 35.6 pCt. Cl.

Der Prozess verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.COOH_2C_5 + 2SO_2Cl_2$$
$$= CH_3.CO.CCl_2.COOC_2H_5 + 2SO_2 + 2HCl$$

Conrad zieht aus den Ergebnissen seiner Untersuchung[2]) der halogensubstituirten Acetessigäther den Schluss, dass bei der Einwirkung der Halogene sofort beide Wasserstoffatome der Gruppe CH_2 substi-

[1]) Liebig's Annalen d. Chemie 186, 161.
[2]) Ebendaselbst.

stuirt werden. Ich hielt es indessen für wahrscheinlicher, dass zunächst nur die einfach halogensubstituirten Derivate entstehen und versuchte dementsprechend die Darstellung des einfach gechlorten Acetessigäthers.

Darstellung von Acetmonochloressigäther.

Statt wie bei dem vorigen Versuche zwei Moleküle Sulfurylchlorid auf ein Molekül Acetessigäther wirken zu lassen, verwandte ich in diesem Falle nur ein Molekül Sulfurylchlorid. Der Prozess entsprach dann der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + SO_2Cl_2 = CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5 + SO_2 + HCl$$

Die Ausführung der Reaktion wurde diesmal insofern modificirt, als nicht, wie beim vorigen Versuche, der Acetessigäther zum Sulfurylchlorid, sondern umgekehrt das Sulfurylchlorid zum Acetessigäther zutropfen gelassen wurde.

Die hierbei erhaltene, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde aus dem Oelbad destillirt und ging fast vollständig zwischen 193° und 195° über. Die Analyse des Destillates ergab, dass dasselbe Acetmonochloressigäther war.

Verbrennung: 0.2235 Gr. Substanz gaben 0.3580 Gr. CO_2, entspr. 43.7 pCt. C und 0.1145 Gr. H_2O, entspr. 5.7 pCt. H.

Chlorbestimmung: 0.2880 Gr. Substanz gaben 0.2505 Gr. AgCl, entspr. 21.5 pCt. Cl.

Die Formel des Acetmonochloressigäthers $C_6H_9ClO_3$ verlangt 43.7 pCt. C, 5.5 pCt. H und 21.6 pCt. Cl

	Berechnet	Gefunden
C	43.7 pCt.	43.7 pCt.
H	5.5 -	5.7 -
Cl	21.6 -	21.5 -
O	29.2 -	— -

Der Acetmonochloressigäther ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.19 bei 14° gegen Wasser von 17.5° und besitzt einen ähnlichen, die Augen heftig angreifenden Geruch wie die zweifach gechlorte Verbindung.

Conrad fand, dass sich der Acetdichloressigäther bei der Verseifung mit Alkalien wesentlich anders verhält, als der Acetessigäther. Der letztere zerfällt hierbei, wie schon Geuther[1]) nachgewiesen hat, in Aceton, Kohlensäure und Alkohol. Gleichzeitig findet aber auch, sowohl bei dem Acetessigäther wie bei seinen Alkylsubstitutionsprodukten, eine Spaltung des Aethermoleküls in zwei Moleküle organischer Säuren statt. Der Acetessigäther liefert bei dieser Zersetzung zwei Moleküle Essig-

[1]) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. 1865, 302.

säure, die alkylsubstituirten Aether aber gaben ein Molekül Essigsäure und ein Molekül der entsprechenden alkylsubstituirten Säure.

Nach Conrads Angabe findet nun bei der Verseifung des Acetdichloressigäthers mit Kalilauge gar keine Kohlensäure-Ketonspaltung statt, sondern lediglich die Spaltung in organische Säuren.

Es war zu erwarten, dass der Acetmonochloressigäther ein analoges Verhalten zeigen würde. Setzt man zu demselben alkolische Kalilauge hinzu, so tritt sogleich eine beträchtliche Erwärmung des Gemisches ein, und nach einiger Zeit ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Bei dessen Auflösung in heissem Alkohol bleibt nur ein geringer Rückstand, welcher aus kohlensaurem Kalium und Chlorkalium besteht. Von der beim Erkalten ausgeschiedenen Salzmasse wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine Kaliumbestimmung und eine Verbrennung gemacht.

Kaliumbestimmung: 0.1785 Gr. Substanz gaben 0.1175 Gr. K_2SO_4, entspr. 29.5 pCt. K,

Verbrennung: 0.1630 Gr. Substanz gaben 0.0275 Gr. H_2O, entspr. 1.8 pCt. H und 0.1110 Gr. CO_2, entspr. 18.5 pCt. C.

Diese Zahlen passen auf die Formel des monochloressigsauren Kaliums. Dieselbe verlangt 29.5 pCt. K, 18.1 pCt. C und 1.5 pCt. H.

Es bestätigt sich mithin, dass der Acetmonochloressigäther bei der Verseifung gleichfalls eine abweichende Erscheinung zeigt, indem er fast ausschliesslich der Spaltung in organische Säuren unterliegt.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das Verhalten des Acetmonochloressigäthers auch nach anderen Richtungen zu untersuchen und hoffe in nächster Zeit hierüber weitere Mittheilungen vorlegen zu können.

Leipzig, den 18. März 1878.

Physikalisch-chemisches Laboratorium.

---

138. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren. II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich am Schluss meiner letzten Mittheilung angab, bildet sich aus dem Paraxylenol bei anhaltendem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei 174° (uncorrig.) schmelzende Oxytoluylsäure und Oxyterephtalsäure.

Die Reindarstellung dieser Säuren lässt sich ganz in derselben Weise durchführen, wie diejenige der aus dem flüssigen Metaxylenol entstandenen, nur verflüchtigt sich die hier zu beschreibende Oxytoluylsäure mit den Wasserdämpfen viel langsamer, als die bei 151° schmel-

zende, so dass nur durch sehr langwieriges Destilliren die letzten Spuren derselben von der Oxyterephtalsäure entfernt werden können.

Die letztere Säure stimmte, wie vorauszusehen war, ganz mit der von Burkhardt[1]) beschriebenen überein. Es wurde zu ihrer Identificirung der bei 94° schmelzende Dimethyläther dargestellt und durch Erhitzen mit Salzsäure die Spaltung der Säure in Kohlensäure und Metaoxybenzoësäure bewirkt.

Die gleichzeitig entstandene Oxytoluylsäure krystallisirt beim Erkalten ihrer heissen wässerigen Lösung in ziemlich langen Nadeln, indess bei Weitem nicht so schön, wie die in der Hitze erheblich leichter lösliche Oxytoluylsäure aus Metaxylenol. Aus verdünntem Weingeist scheidet sie sich in sehr langen, spiessigen Nadeln ab, aus starkem Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in grossen, wohlausgebildeten monoklinen Säulen (Combination von Prisma und Basis.) Chloroform löst die Säure schon in der Kälte sehr reichlich und hinterlässt sie beim freiwilligen Verdunsten in langen, rhombischen Blättchen.

Die Lösungen der Säure oder ihrer Salze geben mit Eisenchlorid eine intensiv violette, mit Eisenoxydulsalzen eine gelbrothe Farbe.

Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei 174° (corrigirt 177°). Bei der Verbrennung gaben 0.2217 Gr. der Säure 0.5118 Gr. CO_2 und 0.1135 Gr. H_2O, entsprechend 62.96 pCt. Kohlenstoff und 5.69 pCt. Wasserstoff (statt 63.16 und 5.26 pCt.)

Von den normalen Salzen ist das Bariumsalz einigermassen schwer löslich, wenigstens im Vergleich mit dem entsprechenden Salz der bei 151° schmelzenden Oxytoluylsäure. Es scheidet sich beim Erkalten seiner wässrigen Lösung ohne Krystallwasser in harten Krusten aus, welche aus kleinen, derben, lang zugespitzten Prismen bestehen.

Das Ammoniaksalz bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als grossstrahlig krystallisirte Masse zurück. Seine concentrirte Lösung fällt Barium- und Kaliumsalze erst nach Zusatz von Ammoniak und Erwärmen.

Aus Kupfersulfatlösung fällt sie das gelbgrüne, flockige, allmälig krystallinisch werdende Kupfersalz.

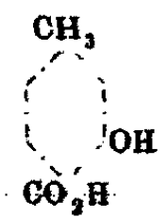
Das Silbersalz erhält man durch Fällung als weissen, in viel heissem Wasser löslichen und beim Erkalten in rhombischen Blättchen sich wieder ausscheidenden Niederschlag, das Bleisalz als weissen, flockigen Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich reichlich löst.

Nach ihrem Schmelzpunkt und diesen Reactionen ist die Säure zweifellos identisch mit derjenigen, welche Engelhardt und Lat-

[1]) Diese Berichte X, 144.

chinoff[1]) und später Oppenheim und Pfaff[2]) durch die Kolbe'sche Reaction aus Metakresol gewonnen haben, und welche kürzlich C. Schotten[3]) durch Oxydation seiner metahomosalicyligen Säure, also indirect ebenfalls aus Metakresol, erhielt.

Einer Oxytoluylsäure, welche einerseits durch Einführung der Carboxylgruppe in Metakresol, andrerseits durch Oxydation einer Methylgruppe aus Paraxylenol erhalten werden kann, muss die folgende Formel beigelegt werden:

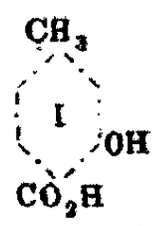


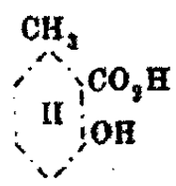
Um jene Identität und damit diese Formel zu bestätigen, habe ich die Säure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in Kohlensäure und das betreffende Kresol zerlegt. (Als secundäres Nebenprodukt entsteht hier, ähnlich wie bei der Spaltung der αOxyisophtalsäure, ein dem Aurin ähnlicher Farbstoff, der sich mit Alkalien prachtvoll purpurroth färbt.)

Das gereinigte Kresol bildete eine farblose, bei ungefähr 200° siedende Flüssigkeit von starkem Phenolgeruch, welche sich in Wasser merklich löste und in dieser Lösung mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung gab.

Bei — 20° wurde es nicht fest und erwies sich schon dadurch als Metakresol. Durch langes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liess es sich oxydiren, und wenn auch die dabei entstandene, schliesslich durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Säure durch eine schwach röthlich violette Färbung mit Eisenchlorid eine geringe Verunreinigung mit Salicylsäure verrieth, so gab sie sich doch durch ihren zwischen 190 und 195° gefundenen Schmelzpunkt als wesentlich aus Metaoxybenzoësäure bestehend zu erkennen.

Schotten hat in seiner verdienstlichen Arbeit für seine „Metahomosalicylsäure" nicht die obige Formel, sondern, durch vorliegende Angaben irregeleitet, die zweite der hier gezeichneten als die wahrscheinlichere aufgestellt:





Er hat sich hierzu dadurch bestimmen lassen, dass die Formel I

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 623.
[2]) Diese Berichte VIII, S. 889.
[3]) Inaug.-Dissertation. Berlin, 1878, S. 37.

bereits von einer der beiden aus Cymolderivaten erhaltenen Oxytoluylsäuren in Anspruch genommen werde.

Es kann aber jetzt wohl nicht bezweifelt werden, dass die von Fittica[1]) beschriebene, bei 183—184° schmelzende, Eisenchlorid nicht färbende Säure aus der Reihe der Oxytoluylsäuren zu streichen ist. Jedenfalls gehört sie wieder zu denjenigen Verbindungen, welche entweder die Unzulänglichkeit unsrer Benzoltheorie, oder die der betreffenden Beobachtungen darthun.

Ganz wie aus dem Paraxylenol kann die hier beschriebene, bei 177° schmelzende Oxytoluylsäure auch aus dem Thymol durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhalten werden. Die Schmelze färbt sich in diesem Falle auch bei vorsichtigem Erhitzen intensiv braun, während sie bei den Xylenolen fast farblos bleibt. Es wird indess selbst bei starkem, schliesslich bis zur Schwarzfärbung oder gar bis zur Entflammung der entweichenden Gase getriebenen Erhitzung eine gute Ausbeute erhalten und in keinem Falle die Bildung von Isomeren, also eine Atomumlagerung bewirkt. Die Schmelze enthält stets nur jene eine Oxytoluylsäure neben Oxyterephtalsäure und einer reichlichen Menge von Essigsäure. Durch Destillation der angesäuerten Lösung mit Wasserdämpfen, Eindampfen des alkalisch gemachten Destillats und Fällen mit Salzsäure lässt sich die Oxytoluylsäure leicht rein gewinnen.

Anders verhält sich beim Schmelzen mit Alkalien das Carvacrol. Die Schmelze färbt sich kaum. Es entsteht keine Essigsäure, sondern ausser der Oxyterephtalsäure nur eine mit Wasserdämpfen flüchtige, krystallisirbare Säure, die im reinen Zustande bei 93° schmilzt und sich mit Eisenchlorid intensiv rothviolett färbt.

Diese Säure ist nicht, wie zunächst vermuthet werden konnte, und wie auch Kekulé und Fleischer[2]) es für wahrscheinlich gehalten haben, eine Oxytoluylsäure, sondern eine Isooxycaminsäure, d. h. es wird hier nicht die Propylgruppe, sondern die Methylgruppe durch das schmelzende Alkali oxydirt. Es ist also für diese Oxydation nur die Stellung der Hydroxylgruppe zu den Alkylseitenketten, und nicht die Länge der letzteren entscheidend.

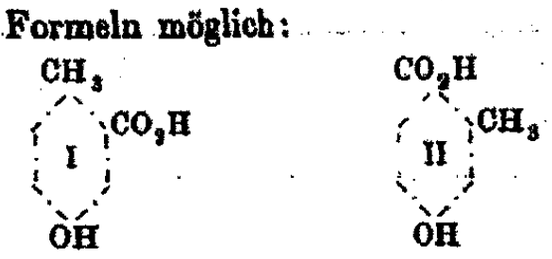
Ich werde über diese Säure demnächst weitere Mittheilung machen.

Wirft man einen Blick auf die Reihe der nunmehr bekannten Oxytoluylsäuren, so besteht dieselbe nach Beseitigung der Fittica'schen Säure und nach Aufnahme der von mir aus Orthoxylenol erhaltenen (Schmelzp. 198° uncorrig.) wieder aus sieben Isomeren, während die Theorie zehn vorhersehen lässt.

---

[1]) Diese Berichte VII, 927.
[2]) Ebendaselbst VI, 1089.

Für jene Säure aus dem 1, 2, 4 Orthoxylonol waren bisher die beiden folgenden Formeln möglich:



Wenn die zweite Formel der von Schotten aus Metakresol erhaltenen „Metahomoparaoxybenzoësäure" zukommt, so bleibt für meine mit Eisenchlorid sich violett färbende Säure aus Orthoxylenol nur die Formel I übrig.

Wegen Mangels an Material habe ich dieselbe bisher noch nicht durch weitere Reactionen bestätigen können.

---

139. Georg Salomon: Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss durch Pancreasverdauung.

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anknüpfend an eine Reihe von Untersuchungen über die Verbreitung des Hypoxanthins im thierischen Organismus [1]) habe ich mich neuerdings mit der Frage nach seiner Herkunft vom Eiweiss beschäftigt. Bekanntlich basirt die gebräuchliche Anschauung, welche die in den thierischen Geweben so vielfach verbreiteten Xanthinkörper als unmittelbare Abkömmlinge des Eiweisses auffasst, vor der Hand nur auf theoretischen Erwägungen. Directe Versuche, durch die dem Organismus zu Gebote stehenden, zersetzenden Agentien aus Eiweiss Xanthinkörper darzustellen, liegen nicht vor. Aus der Literatur sind mir nur zwei hierhergehörige Beobachtungen bekannt, die von Frerichs und von Bender herrühren. Der Erstere fand Harnsäure in einem ulcerirenden Lippencarcinom, der Letztere auf der Haut und verschiedenen innern Organen einer verwesenden Leiche. Für beide Fälle kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Zersetzung von Eiweiss als Quelle der Harnsäurebildung ansprechen. Eine Bildung von Xanthin, Hypoxanthin oder Guanin ist unter ähnlichen Verhältnissen nie beobachtet worden.

Ich habe durch eine Reihe während des letzten Winters angestellter Versuche Resultate erhalten, welche die directe Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss auf das Unzweideutigste beweisen. Es gelingt durch die Einwirkung von Pancreasferment auf reines Blutfibrin Hypoxanthin und höchst wahrscheinlich auch Xanthin darzustellen. Das zur Aufhellung dieses Versuchs nöthige hypoxanthinfreie Pancreasferment gewinnt man durch mehr-

[1]) Arch. f. Physiol., herausg. v. E. du Bois-Reymond, Jahrg. 1877.

mals wiederholte Extraction von fein verriebener Pancreassubstanz mit Alkohol. Der sorgfältig abgepresste Rückstand enthält keine Spur einer durch Ammoniak und Silbernitrat fällbaren Substanz, weder bei directer Prüfung, noch nach 24ständiger Digestion in der Wärme bei schwach alkalischer Reaction. Der Eiweissgehalt des Fermentes selbst kommt also für den Versuch nicht in Betracht. Dass gewaschenes Rinderblutfibrin keine Xanthinkörper präformirt enthält, lässt sich leicht feststellen. Weder im kalten Aufguss, noch im Heisswasserauszug kann man mit ammoniakalischer Silberlösung Niederschläge erzeugen; auch mehrstündiges Kochen bleibt ohne Einfluss.

Den Verdauungsversuch selbst stellt man in der üblichen Weise bei schwach alkalischer Reaction und zwar am besten mit nur geringen Mengen von Ferment an. Bereits nach 24 Stunden wird der Versuch unterbrochen, das leimartig, noch nicht stark faulig riechende Gemisch vom ungelösten Fibrin abgegossen, angesäuert, aufgekocht, filtrirt, das Filtrat eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung verdunstet, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak versetzt, vom etwa entstehenden Phosphatniederschlage abfiltrirt. Im Filtrat entsteht durch Zusatz von Silberlösung eine mehr oder weniger grauweisse, im Ueberschuss von Ammoniak unlösliche Fällung, die auf einem Filter gesammelt, gewaschen und (nach Neubauer) in heisser Salpetersäure von 1.1 Gr. spec. Gew. gelöst wird. Beim Erkalten fällt salpetersaures Silber und Hypoxanthin in schönen, nadel- und büschelförmigen Krystallen aus, die durch verzögerte Abkühlung leicht in makroskopischer Grösse gewonnen werden können. In dem salpetersauren Filtrat erhält man durch Uebersättigen mit Ammoniak einen flockigen, ziemlich reichlichen Niederschlag (Xanthinsilber).

Durch Zerlegen des oben erwähnten Silberniederschlages mit H_2S und Eindampfen des heissen Filtrats erhält man gelbliche, blättrige, in Ammoniak sowohl wie in verdünnten Säuren leicht lösliche Rückstände. Mit Salpetersäure kochend eingedampft, ergaben dieselben eine citronengelbe Färbung, die beim Zusatz von Natronlauge in Roth übergeht; die Rothfärbung persistirt beim Erwärmen. Durch langsames Eindampfen der salpetersauren oder salzsauren Lösung entstehen mikroskopisch krystallisirende Verbindungen. Diese Reactionen beweisen, dass es sich in der That um Xanthinkörper handelt. Ausgeschlossen ist mit Rücksicht auf die Löslichkeit in verdünnten Säuren (SO_3 1 : 30) die Gegenwart von Harnsäure.

Zur Feststellung der Identität des Hypoxanthins habe ich mit einem gut krystallisirten Silberdoppelsalz eine Silberbestimmung vorgenommen. 0.0463 Gr. Substanz gaben 0.0160 Gr. = 34.5 pCt. Silber; die Rechnung fordert 35.3 pCt. Den Xanthinniederschlag habe ich bisher noch nicht weiter untersucht.

Bemerkenswerth ist das sehr frühe Auftreten der Xanthinkörper bei der Pancreasverdauung. Sie finden sich stets in Gemeinschaft mit Leucin, welches aus dem alkoholischen Extract in Krusten herauskrystallisirt. In den späteren Stadien der Zersetzung, wo das Leucin verschwindet und das Indol sich durch seinen penetranten Geruch zu erkennen giebt, ist Hypoxanthin nur noch in Spuren oder gar nicht mehr nachweisbar.

Zu wiederholten Malen habe ich Hypoxanthin als Produkt einfacher Fäulniss ohne Gegenwart von Pancreasferment entstehen sehen, stets aber nur in geringer Menge. Ueber die genauen zeitlichen Bedingungen seiner Bildung unter diesen Verhältnissen habe ich noch keine genügenden Erfahrungen gesammelt. Mässige Grade der Fäulniss wirken günstiger als weit vorgeschrittene Putrescenz. Das Hypoxanthin verhält sich also hinsichtlich seiner Bildung aus Eiweiss wie ein wirkliches Produkt der Pancreasverdauung, ähnlich dem Leucin, dem Tyrosin, der Asparaginsäure [1]).

Gewisse Beobachtungen aus dem Gebiete der Pflanzenchemie, die erst nach Abschluss dieser Arbeit zu meiner Kenntniss gelangt sind, bieten mit den meinigen interessante Analogieen. Die Eiweisszersetzungen, um die es sich hier handelt, sind allerdings von ganz anderer Art wie in meinem Falle. Die betreffende, von P. Schützenberger herrührende Mittheilung findet sich im 21. Bande der Bulletins de la soc. chim de Paris (1874); sie behandelt die spontane Zersetzung der Bierhefe. Gestützt auf ein vorwurfsfreies Darstellungsverfahren weist der Verf. eine theilweise Spaltung der eiweissartigen Hefebestandtheile nach, bei welcher neben Leucin und Tyrosin auch eine Reihe von Fleischbasen, nämlich Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Carnin gebildet werden. Zum Zwecke der Zersetzung, welche ohne jede Spur von Fäulniss vor sich geht, genügt ein 24stündiges Digeriren der gewaschenen Hefe bei 35—40° C. In der Discussion erinnert Gautier daran, dass er bereits im Jahre 1866 durch Einwirkung von Wasser auf Eiweiss bei 110° Hypoxanthin erhalten habe. Gautier bezieht sich auf eine Publication, die ich indessen nirgends habe auffinden können. Angaben über Darstellungsverfahren und Reactionen fehlen.

---

140. Lothar Meyer: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte S. 381 haben die HH. Nilson und Pettersson das Ergebniss ihrer Messungen der specifischen Wärme des Berylliums mitgetheilt, welche sie, für reines Metall

[1]) Vgl. Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie, II. Theil, S. 266.

berechnet, = 0.4079 mittelst des Eiscalorimeters bestimmten, während Hr. Emerson Reynolds [1]) dieselbe kürzlich = 0.642 gefunden hatte. Sie schliessen aus dieser ihrer Bestimmung, dass das Beryllium atom nicht zwei-, sondern dreiwerthig und sein Atomgewicht für H = 1 nicht = 9.2, sondern = 13.8 zu setzen sei; denn es ist 9.2 . 0.4079 = 3.75, aber 13.8 . 0.4079 = 5.63.

Zu dieser Schlussfolgerung möchte ich mir einige Bemerkungen erlauben.

Ein Element mit dem Atomgewichte $\overset{III}{Be}$ = 13.8 würde in der auf die Zahlenwerthe der Atomgewichte gegründeten, von Mendelejeff und mir entwickelten [2]) systematischen Classification der Elemente seine Stelle zwischen $C = 11.97$ und $N = 14.01$ finden, wohin ein dreiwerthiges, metallisches oder doch halbmetallisches, ziemlich schwer schmelzbares Element nicht passt. Es ist daher, falls das Beryllium wirklich dreiwerthig ist, im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sein Aequivalentgewicht von Awdejew [3]) zu hoch gefunden sei (4.6 Gew.-Th. Beryllium äquivalent 1 Gew.-Th. Wasserstoff), und dass sein Atomgewicht nicht = 3 . 4.6 = 13.8, sondern jedenfalls kleiner als das des Kohlenstoffs und grösser als das des Bors, also etwa = 11 bis 11.5 anzunehmen sei. Mit diesem Atomgewichte würde es das erste Glied der Gruppe des Aluminiums bilden mit der regelmässigen Differenz von 16 Einheiten gegen das zweite Glied, das Aluminium ($Al = 27.3$). Das Bor, das bisher mit dem Aluminium zusammengestellt wurde, wäre dann als das Anfangsglied einer besonderen Gruppe anzusehen, so dass wir deren zwischen der der alkalischen Erden und der des Stickstoffs künftig nicht zwei, sondern mindestens drei anzunehmen hätten, die des Bors, des Berylliums und des Kohlenstoffs. Als höhere Glieder dieser drei Reihen liessen sich dann die drei Elemente Cer, Lanthan und Didym mit den Atomgewichten $Ce = 137$, $La = 139$ und $Di = 144$ einreihen.

Auf Grund dieser leicht noch erheblich zu erweiternden Betrachtungen würde es mir als höchst verdienstvoll erscheinen, wenn die schwedischen HH. Collegen ihr reichliches Material an reinen Berylliumverbindungen zu einer neuen Bestimmung des Aequivalentgewichtes dieses Elementes benutzen wollten. Ich zweifle nicht, dass sie das Aequivalent, wenn $H = 1$, $O = 15.96$ und $Cl = 35.37$ gesetzt wird, nicht kleiner als 3.6 und nicht grösser als 3.9 finden werden. Denn auch, wenn das Berylliumatom zweiwerthig wäre, sollte sein Gewicht nicht mehr als 7.6 bis 8.0 betragen, d. i. etwa 16 Einheiten weniger als das des Magnesiums, Mg = 23.94.

---

[1]) Phil. Mag. [5] III, 38; Pogg. Beiblätter 1877, I, 117.

[2]) Zur Geschichte dieser Entwickelung vergl. Mod. Theor. d. Chem. 3. Aufl. S. 290.

[3]) Pogg. Ann. 1842, Bd. 56, S. 101.

Es scheint mir aber noch ein anderer Punkt weiterer Aufklärung zu bedürfen, ehe der von Nilson und Pettersson für die specifische Wärme des Berylliums gefundenen Zahl vor der von Reynolds bestimmten unbedingt der Vorzug gegeben werden kann. Zieht man von der sogenannten Molekularwärme eines Oxydes, d. i. dem Produkte seiner specifischen Wärme mit seinem Formelgewichte, die Atomwärme des in ihm mit Sauerstoff verbundenen Elementes ab und dividirt den Rest durch die Anzahl der im Oxyde enthaltenen Sauerstoffatome, so erhält man bekanntlich den Zahlenwerth der Atomwärme des Sauerstoffs, der allerdings bei verschiedenen Oxyden merklich verschieden ausfällt, aber doch ziemlich ausnahmslos nicht kleiner als 3.5 und nicht grösser als 5.1 Calorien sich ergiebt. Stellt man aber die gleiche Rechnung für das Beryllium und sein Oxyd mit den von Nilson und Pettersson erhaltenen Zahlen an, so findet man die Atomwärme des Sauerstoffs viel zu klein = 2.47 Cal. Dieses deutlicher zu zeigen entnehme ich der von H. Kopp im Jahre 1865 veröffentlichten Zusammenstellung [1]) die für verschiedene Sesquioxyde gefundenen Zahlen. Bezeichnet c die specifische Wärme, so ist gefunden worden:

$$\begin{aligned}
(B_2O_3) \,.\, c &= 69.8 \,.\, 0.237 = 16.6 \\
2 \,.\, B \,.\, c &= 21.8 \,.\, 0.244 = \underline{5.3} \\
&\text{Diff.} = 11.3 = 3 \,.\, 3.8; \\
(Al_2O_3) \,.\, c &= 102.8 \,.\, 0.217 = 22.3 \\
2 \,.\, Al \,.\, c &= 54.8 \,.\, 0.214 = \underline{11.7} \\
&\text{Diff.} = 10.6 = 3 \,.\, 3.5; \\
(Fe_2O_3) \,.\, c &= 160 \,.\, 0.168 = 26.9 \\
2 \,.\, Fe \,.\, c &= 112 \,.\, 0.114 = \underline{12.7} \\
&\text{Diff.} = 14.2 = 3 \,.\, 4.7; \\
(As_2O_3) \,.\, c &= 198 \,.\, 0.128 = 25.3 \\
2 \,.\, As \,.\, c &= 150 \,.\, 0.081 = \underline{12.2} \\
&\text{Diff.} = 13.1 = 3 \,.\, 4.4; \\
(Sb_2O_3) \,.\, c &= 292 \,.\, 0.090 = 26.3 \\
2 \,.\, Sb \,.\, c &= 244 \,.\, 0.051 = \underline{12.4} \\
&\text{Diff.} = 13.9 = 3 \,.\, 4.6; \\
(Bi_2O_3) \,.\, c &= 468 \,.\, 0.061 = 28.3 \\
2 \,.\, Bi \,.\, c &= 420 \,.\, 0.031 = \underline{13.9} \\
&\text{Diff.} = 14.4 = 3 \,.\, 4.8.
\end{aligned}$$

Dagegen wäre nach Nilson und Pettersson:

$$\begin{aligned}
(B_2O_3) \,.\, c &= 75.6 \,.\, 0.247 = 18.7 \\
2 \,.\, B \,.\, c &= 27.6 \,.\, 0.408 = \underline{11.3} \\
&\text{Diff.} = 7.4 = 3 \,.\, 2.5,
\end{aligned}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3. Suppl.-Bd., S. 290 u. 294.

während man eine Differenz von wenigstens 10 bis 11 Wärmeeinheiten hätte erwarren sollen.

Wenn auch auf diesen Mangel an Uebereinstimmung ein gar zu grosses Gewicht nicht zu legen ist, so scheint er doch die Frage anzuregen, ob nicht in den mitgetheilten Beobachtungen ein constanter Fehler enthalten sei, welcher alle Bestimmungen zu klein habe ausfallen lassen. Eine zuverlässige Lösung dieser Zweifel wäre auf jeden Fall sehr erwünscht. Sollten diese meine Bemerkungen eine solche veranlassen, so wäre ihr Zweck erreicht.

Tübingen, den 20. März 1878.

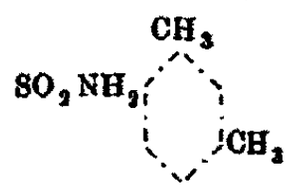
---

141. Malvern W. Iles und Ira Remsen: Ueber eine neue Bildungsmethode der α-Oxyisophtalsäure (α-Phenoldicarbonsäure).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

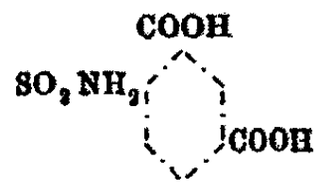
(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben früher[1]) für das bei 95—96° schmelzende Xylolsulfamid die Formel



vorgeschlagen, während Jacobsen behauptet, dass für das bei 137° schmelzende isomere Amid dieselbe Formel (1.3.4) „mit Sicherheit ermittelt ist". Die betreffenden Thatsachen hat der Eine von uns [R.][2]) seitdem etwas näher besprochen. Es ist uns nun durch ganz glatt laufende Reactionen gelungen, die Richtigkeit, oder wenigstens die grössere Wahrscheinlichkeit, unsere Anschauungsweise auf eclatante Weise zu beweisen.

Wir haben schon gezeigt, dass durch Oxydation der Parasulfamintoluylsäure mittelst übermangansauren Kalis eine zweibasische Säure, welche wir Sulfaminisophtalsäure genannt haben, sehr leicht erhalten wird. Ist unsere Ansicht über die Structur des niedrig schmelzenden Amids richtig, so ist die Formel dieser zweibasischen Säure auf folgende Weise auszudrücken:



,

denn letztere entsteht durch einfache, successive Oxydation der in dem Amid enthaltenden zwei Methylgruppen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1042.
[2]) Ebendaselbst XI, 465.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht nun die Sulfaminisophtalsäure in eine Oxyisophtalsäure über, und zwar verläuft die Reaction ganz glatt und scheinbar quantitativ, sodass die gebildete Säure sofort rein erhalten wird. Die Säure erwies sich als mit der α-Phenoldicarbonsäure, welche zuerst von Ost [1]) und vor kurzem von Tiemann und Reimer [2]) wieder dargestellt wurde, vollständig identisch.

Das früher beschriebene saure Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure wurde in feuchtem Zustande in das geschmolzene Kalihydrat in kleinen Quantitäten eingetragen. Das Schmelzen ging ruhig vor sich und die Operation vollendete sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Es entwickelte sich Ammoniak, und kurze Zeit nach der Entwicklung ist die ganze Operation beendet. Nun wird die ganze Masse in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt die Säure als eine weisse, voluminöse Substanz aus. Sie wird abfiltrirt und einmal aus Wasser krystallisirt. Auf diese Weise erhält man sie in weissen, zarten Nadeln. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; in kaltem Alkohol und Aether leicht löslich; in Chloroform unlöslich, selbst in der Hitze. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine starke rothviolette Färbung. Die Säure enthält kein Krystallwasser, und schmilzt bei 298—299° (uncorrig.)

Folgende Salze wurden dargestellt:

Das Cadmiumsalz wurde durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Cadmium zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der α-Oxyisophtalsäure erhalten. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne, kurze Nadeln aus. Diese stimmen mit den von Ost beschriebenen überein. Das Salz wurde durch Liegen an der Luft getrocknet, und nachher 12 Stunden über Chlorcalcium stehen gelassen. Die Analyse deutete auf die Formel

$$(C_6H_3 . OH . COO)_2 Cd + 5\tfrac{1}{2} H_2O.$$

	Gefunden		Berechnet
H_2O	25.52	25.41 pCt.	25.36 pCt.
Cd	28.82		27.64 -

Das neutrale Silbersalz wurde genau nach der Methode von Ost dargestellt, und besass ganz genau dieselben Eigenschaften. Es wurde scharf getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Ag	54.69 pCt.	54.55 pCt.

Das saure Silbersalz, $C_6H_3OH\begin{cases}COOAg\\COOH\end{cases}$, konnten wir durch Zusatz von überschüssigem salpetersauren Silber zu einer Lösung der freien Säure nicht erhalten. Wir haben auf diese Weise immer das

[1]) Journ. f. pract. Chem. N. F. XIV, 93, XV, 301.
[2]) Diese Berichte X, 1571.

neutrale Salz erhalten. Setzt man aber zu der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes Essigsäure und behandelt man mit salpetersaurem Silber, so entsteht das saure Salz, wie Tiemann und Reimer [1]) angeben. Das Salz besass alle von Ost angegebenen Eigenschaften.

	Gefunden	Berechnet
Ag	37.20 pCt.	37.37 pCt.

Das neutrale Calciumsalz krystallisirt in sehr kleinen compacten Nadeln, welche in kaltem sowohl wie heissem Wasser leicht löslich sind. Das getrocknete Salz wurde analysirt.

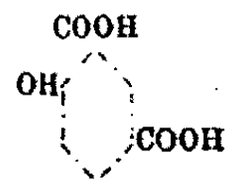
	Gefunden		Berechnet
Ca	17.96	17.95 pCt.	18.18 pCt.

Das neutrale Bariumsalz krystallisirt in zarten Nadeln, welche denen des Calciumsalzes sehr ähnlich sind.

	Gefunden		Berechnet
Ba	42.98	43.45 pCt.	43.21 pCt.

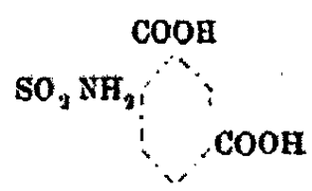
Ferner haben wir unsere Säure mittelst den Reactionen, welche von Tiemann und Reimer [2]) angegeben sind, auf's sorgfältigste geprüft und nicht den geringsten Unterschied zwischen dieser Säure und der α-Phenoldicarbonsäure gefunden. Es lässt sich also nicht bezweifeln, dass wir es hier mit letzterer Säure zu thun haben.

Die α-Phenoldicarbonsäure hat aber folgende Structur



Denn auf der einen Seite wird sie aus der Salicylsäure durch Einführung von Carboxyl, auf der anderen Seite aber aus Paraoxybenzoësäure durch Einführung von Carboxyl erhalten. Ausserdem liefert sie Paraoxybenzoësäure durch einfaches Erhitzen ihres Kalisalzes. Ich glaube, dass diese Formel eben so gut begründet sei, wie irgend eine andere Formel einer aromatischen Verbindung.

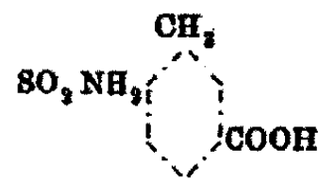
Die Zusammensetzung ferner zwischen dieser α-Phenoldicarbonsäure zeigt, dass die Structur letzterer durch folgende Formel ausgedrückt wird:



und das ist eben die Structur, die wir schon durch Betrachtung der Oxydationserscheinung der Xylolsulfamide als höcht wahrscheinlich angenommen haben. Danach ist die Formel der Sulfaminparatoluyl-

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit. Seite 1574, Tabelle II.

säure, wenn auch nicht „mit Sicherheit ermittelt", doch mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als



zu schreiben; und unsere frühere Formel des bei 95—96° schmelzenden Amids aufrecht zu erhalten.

Die widersprechenden Resultate von Jacobsen und von uns lassen sich nicht leicht erklären. Scheinbar haben wir mit einem Fall von molekularer Umlagerung zu thun; und es fragt sich nur, welche Reactionen können wir als maassgebend betrachten? Nimmt man alle Thatsachen in Betracht, so muss man, wie wir glauben, zu Gunsten unserer Formel entscheiden. Wir haben erstens das fragliche Amid durch sehr glatte Reactionen bei einer niedrigen Temperatur in einen Körper übergeführt, dessen Structur auch durch glatte Reactionen bestimmt ist. Zweitens müssen wir unzweifelhaft auf die Oxydationserscheinungen, welche wir schon besprochen haben, Gewicht legen.

Die Reactionen, welche von Jacobsen benutzt wurden, gingen erst bei einer hohen Temperatur vor sich, denn er giebt selbst an, dass beim Erhitzen mit Cyankalium „allmälig sehr stark erhitzt" wurde; und jeder der mit der Ameisensäure-Methode gearbeitet, weiss, dass dazu eine hohe Temperatur erforderlich ist, und dass die Reaction jedenfalls nicht zu den glatten zu rechnen ist.

Der Satz, dass eine substituirende Gruppe die Methylgruppen, welche sich in der Orthostellung befinden, bei der Oxydation mit Chromsäure beschützt, ist also vorläufig nicht zu verwerfen, sondern er bewährt sich bei der fortgesetzten Untersuchung.

Baltimore, den 11. März 1878.

---

142. Adolf Baeyer: Synthese des Oxindols.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kekulé[1]) hat bekanntlich im Jahre 1869 die Ansicht ausgesprochen, dass Isatinsäure Orthoamidophenylglyoxalsäure und Isatin das innere Anhydrid derselben ist. Gleichzeitig kündigte er an, dass er damit beschäftigt wäre, Orthoamidophenylessigsäure und daraus durch Oxydation Isatin darzustellen. Mit demselben Problem haben

[1]) Diese Berichte II, 748.

sich später Wachendorff[1]), Claisen[2]) und Bedson[3]) beschäftigt, ohne bisher das gewünschte Resultat zu erzielen. Andererseits hatte Radziszewski[4]) schon vor der Kekulé'schen Veröffentlichung eine Orthonitrophenylessigsäure angekündigt, welche er im nächsten Jahre näher beschrieben hat. Der Umstand, dass Radziszewski diese Säure nur in sehr geringer Quantität erhalten konnte, scheint die genannten Chemiker von der Wiederholung ihrer Versuche abgehalten zu haben, welche sie, wenn auch nicht zum Isatin, so doch zum Oxindol geführt haben würde, was für die Aufklärung der Natur der Indigogruppe wohl von derselben Bedeutung ist. Die Orthonitrophenylessigsäure bildet sich nämlich bei der directen Nitrirung der Phenylessigsäure in der Wärme nicht nur in beträchtlicher Quantität, sondern es ist auch ihr Reductionsprodukt identisch mit Oxindol.

Dass Oxindol nichts anderes sein kann, als das innere Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure, wurde zunächst auf einem anderen Wege gefunden. Hr. Suida hatte auf meine Veranlassung die Frage in Angriff genommen, ob unter Voraussetzung der Richtigkeit der Kekulé'schen Isatinformel bei der Reduction des Isatins zu Oxindol eine oder zwei CO-Gruppen reducirt werden, und ob in dem ersteren Falle das am Benzol liegende oder das andere CO verändert wurde. Die analytische Behandlung dieses Problems hat, wie man aus der folgenden Mittheilung ersehen wird, zu dem Schluss geführt, dass das Oxindol die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot CO \\ NH \end{cases}$$

besitzen muss, ein Resultat, welches sofort auf synthetischem Wege die erfreulichste Bestätigung fand, indem die Orthoamidophenylessigsäure bei der Neutralisation einer sauren Lösung ohne weiteres als inneres Anhydrid erhalten wird mit allen Eigenschaften des aus dem Indigo dargestellten Oxindols.

Die Darstellung des Oxydols aus der Phenylessigsäure ist eine höchst einfache Operation. Die Säure wird durch Eintragen in rauhende, im Wasserbade erwärmte Salpetersäure nitrirt, das nach dem Verjagen der Salpetersäure erhaltene Gemisch isomerer Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure reducirt, und die Flüssigkeit nach dem Fällen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff concentrirt. Die saure Flüssigkeit wird nun mit Marmor neutralisirt und mit gefällten kohlensaurem Baryt kurze Zeit gekocht. Die isomeren Amidosäuren bilden hierbei Barytsalze, die Orthosäure dagegen nicht, weil sie in Form des Anhydrids in Lösung ist. Aether extrahirt dasselbe daher ohne weiteres

[1]) Ann. Chem. Pharm. 185, 261.
[2]) Diese Berichte X, 431.
[3]) Ebendaselbst X, 550, 1657.
[4]) Ebendaselbst II, 207 III, 648.

in reinem Zustande. Das so erhaltene Oxindol zeigt den Schmelzpunkt 120°, giebt mit Zinkstaub erhitzt Indol, und liefert mit salpetriger Säure das durch seine Farbreactionen charakteristische Nitrosooxindol.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C_8O_2NO	Gefunden
C	72.18 pCt.	72.19 pCt.
H	5.26 -	5.06 -

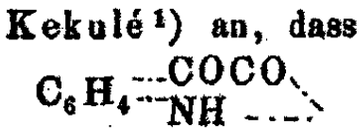
---

143. W. Suida: Ueber das Isatin und seine Derivate.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaft. in München.]

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nimmt man mit Kekulé[1]) an, dass das Isatin die Formel



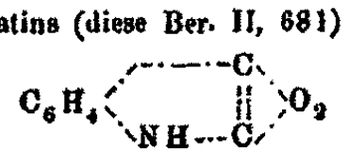
besitzt, so kann man zweifelhaft sein, in welcher Weise der Wasserstoff sich bei der Reduction an die COCO-Gruppe anlagert. Kekulé sagt darüber (diese Ber. II, 749): „Die bei Reduction des Isatins entstehenden Produkte lassen verschiedene Deutung zu. Das Dioxindol ist vielleicht ein Aldehyd, beim Oxindol hat wohl schon directere Bindung des Kohlenstoffs stattgefunden.“ Baeyer hat dagegen a. a. O. Dioxindol und Oxindol als geschlossene Ketten formulirt, in denen beide C-Atome der COCO-Gruppe der reducirenden Einwirkung unterworfen sind. Die Schwierigkeit, welche die Beantwortung dieser Frage mit sich bringt, ist indessen nur so lange vorhanden, als man von dem Isatin ausgeht und würde fortfallen, wenn es gelänge, die Isatinsäure zu Dioxindol und Oxindol zu reduciren, da in der Formel derselben

$$COCO_2H.C_6H_4.NH_2$$

die beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette in zwei verschiedenen Formen vorkommen, welche sich bei der Reduction verschieden verhalten,

---

[1]) Meine Formel des Isatins (diese Ber. II, 681)



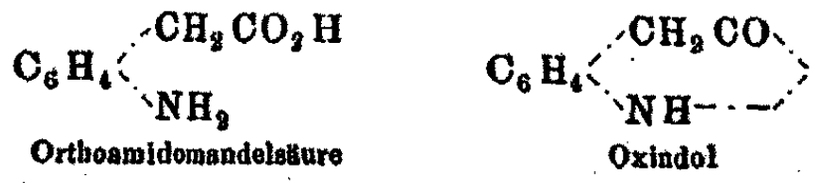
unterscheidet sich nicht wesentlich von der Kekulé'schen. Ich habe sie damals nur deshalb der einfacheren von Kekulé gleichzeitig aufgestellten vorgezogen, weil das Isatin einen chinonartigen Charakter zeigt. Noch heute bin ich zweifelhaft, welche die richtige ist, weil bei der Anhydridbildung der Amidophenylglyoxalsäure eine solche Verschiebung der COCO-Gruppe wohl denkbar ist, eine Frage, welche ähnlich beim Phenanthrenchinon zu stellen ist. Dagegen ist Kekulé's Isatinsäureformel unzweifelhaft die allein richtige, in Bezug auf das Dioxindol und das Oxindol haben wir uns beide geirrt. Baeyer.

indem die CO-Gruppe im Allgemeinen viel leichter reducirt wird, als die Carboxylgruppe. Da nun aber die Isatinsäure in alkalischer Lösung nicht reducirbar erscheint, während sie in saurer Lösung in Isatin übergeht, so bedurfte es zur Ausführung dieser Aufgabe eines Kunstgriffes, welcher darin besteht, die Isatinsäure durch Einführung einer sauren Gruppe in das NH_2 auch in saurer Lösung beständig zu machen.

Isatin geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Acetylisatin über, welches in Kali gelöst acetylisatinsaures Kali liefert. Die hieraus durch Säuren abgeschiedene, beständige Acetylisatinsäure bindet bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff ohne Sauerstoff zu verlieren, das entstehende Produkt kann daher nicht ein Aldehyd sein, sondern muss mit der Acetylorthoamidomandelsäure identisch sein, welche zum Dioxindol offenbar in derselben Beziehung steht wie die Acetylisatinsäure zum Isatin.

$$CH(OH)CO_2H . C_6H_4 . NH(C_2H_3O)$$

Behandelt man nun diese Substanz mit Jodwasserstoff, so erhält man nach ganz kurzem Kochen Oxindol, unter gleichzeitiger Elimination der Acetylgruppe und Reduction des Hydroxyls. Auch in diesem Falle kann es nicht zweifelhaft sein, wo die Reduction stattgefunden hat, da die alkoholische Gruppe der Mandelsäure jedenfalls leichter angegriffen wird als das Carboxyl. Es kann also nur Orthoamidophenylessigsäure entstanden sein, welche durch freiwillige Wasserabspaltung das Oxindol liefert:



Orthoamidomandelsäure — Oxindol

Die Synthese des Oxindols aus Phenylessigsäure hat die Richtigkeit dieses Raisonnements vollständig bestätigt.

Acetyl-Isatin.

Erhitzt man 1 Gr. Isatin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 3—4 Stunden und lässt dann abkühlen, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Man presst nun am Besten die Krystalle zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge ab, und krystallisirt dieselben mehrmals aus Benzol um. Man erhält so gelbe, prismatische Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen. Beim Kochen mit Wasser bilden sie schon Isatin zurück, leichter noch mit Salzsäure. Von kalter Natronlauge werden sie verändert, heisse Natronlauge bildet isatinsaures Natron. Der Schmelzpunkt liegt bei 141°.

Die Analyse ergab die Formel für Acetyl-Isatin $C_{10}H_7NO_3$.

Acetyl-Isatinsäure.

Löst man Acetyl-Isatin in verdünnter, kalter Natronlauge auf, und fällt sofort mit verdünnter Schwefelsäure aus, so erhält man ein gelbes Krystallmehl, das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde

Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich sind und bei 160° C. schmelzen. In Natronlauge lösen sich die Krystalle, verändern sich jedoch schon nach kurzem Stehen. Das Bleisalz und das Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Die Analyse giebt stimmende Zahlen mit der Formel der Acetyl-Isatinsäure $C_{10}H_9O_4N$. Salzsäure bildet beim Kochen mit dieser Säure Isatin zurück.

Reduction der Acetyl-Isatinsäure.

Löst man Acetyl-Isatinsäure in Essigsäure auf, und trägt gewöhnliches, dreiprocentiges Natrium-Amalgam ein, und sorgt dafür, das die Lösung immer sauer ist, so wird die Acetyl-Isatinsäure zu einer neuen Säure reducirt. Die Reaction ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Kochen mit Salzsäure keine Isatinfarbe mehr giebt.

Man gewinnt nun diese Säure am Besten so rein, dass man die ganze Masse am Wasserbade eindampft, dann in wenig Wasser löst, und mit salpetersaurem oder essigsaurem Blei die Säure in das schwer lösliche Bleisalz verwandelt, welches als krystallinischer, farbloser Niederschlag zu Boden fällt. Der gesammelte Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, sodann in Wasser suspendirt, und das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat wird eingedampft und der Krystallisation überlassen. Es scheiden sich nach einiger Zeit farblose, sternförmig gruppirte Nadeln aus, die durch nochmalige Verwandlung in die Bleiverbindung und Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff rein erhalten wurden.

Die Krystalle schmelzen bei 142° C., sind in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, dagegen in Aether schwer und in Ligroin ganz unlöslich. In Natronlauge lösen sich die Krystalle sehr leicht, beim Kochen mit Salzsäure geben sie kein Isatin mehr.

Die Analyse ergab:

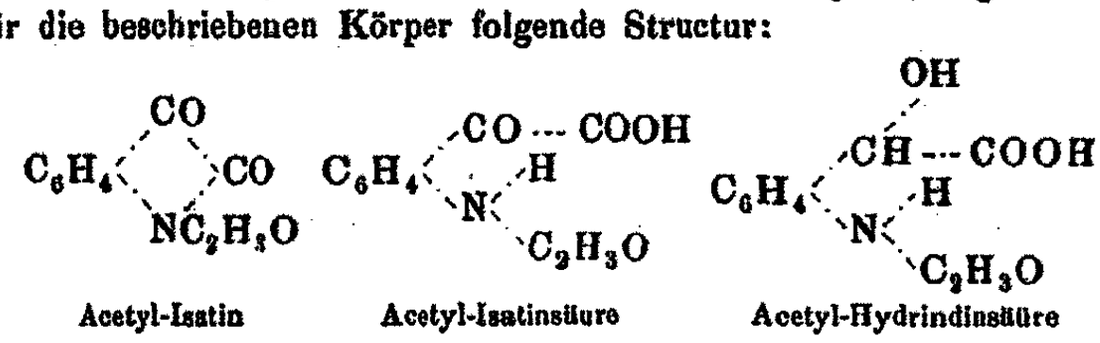
	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	57.41 pCt.	57.22 pCt.
H	5.26 -	5.62 -

Versucht man nun diese Säure, die ich kurzweg Acetylhydrindinsäure nennen will, weiter zu reduciren, sei es mit Jodwasserstoff und Phosphor, sei es mit Natriumamalgam, so tritt immer Abspaltung der

Acetylgruppe ein, und die offene Kette schliesst sich wieder. Bei diesen Reductionen tritt nämlich stets neben Essigsäure Oxindol auf, das an seinem Schmelzpunkt (120° C.) sowie an der charakteristischen Nitrosoreaction als solche erkannt wurde.

Die Einführung der Acetylgruppe in das Dioxindol als auch in das Oxindol gelingt leicht, und habe ich aus dem Acetyloxindol, das bei 130° C. schmilzt und am Wasserbade bereits in schönen Nadeln sublimirt, durch Lösen in Natronlauge, Ansäuern der Flüssigkeit und Ausschütteln derselben mit Ligroin, einen neuen, in Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, mit dessen näherem Studium ich noch beschäftigt bin.

Die oben angeführten Formeln zu Grunde legend, ergiebt sich für die beschriebenen Körper folgende Structur:



Acetyl-Isatin Acetyl-Isatinsäure Acetyl-Hydrindinsäure

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

144. Emil Elsässer: Ueber eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1866 veröffentlichte Prof. Beetz[1]) eine Abhandlung über eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen, bei welcher als Anode ein Magnesiumdraht diente.

Ohne Kenntniss derselben habe ich im December 1876 in diesen Berichten S. 1818 eine kurze Abhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht. Indem Herr Beetz in einer darauf folgenden Note (Jahrg. 1877, S. 118) seine Priorität wahrte, bezweifelte er zugleich die Richtigkeit einiger meiner Angaben, insbesondere der Behauptung, dass das Verhältniss der beiden Wasserstoffvolumina unabhängig von der Stromstärke, und in gewissen Grenzen auch von der Concentration der angewandten Salzlösungen sei. Dies veranlasste mich, noch einige Versuche über den Einfluss verschiedener Stromstärken und Concentrationen anzustellen.

Die Versuche wurden mit einem Hofmann'schen Chlorwasserstoffzersetzungsapparat gemacht. Der als Anode dienende Magnesium-

[1]) Pogg. Ann. 127, 45.

draht konnte in dem Maasse als er sich abnutzte durch einen Kork nachgeschoben werden, und es wurde die Oberfläche beider Pole, deren Grösse ca. 150 □ Mm. betrug, während des ganzen Versuchs möglichst gleich erhalten.

Als Batterie dienten in den elf ersten Versuchen sechs Meidinger'sche Elemente, welche zu zwei grossplattigen Elementen verbunden waren.

Zuerst wurden Versuche mit schwefelsaurem Kali in verschieden concentrirten Lösungen gemacht:

1) concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali;
2) 3 Vol. conc. Lösung, 1 Vol. Wasser;
3) 2 - - - 1 - -
4) 1 - - - 1 - -
5) 2 - - - 3 - -
6) 1 - - - 2 - -
7) sehr verdünnte Schwefelsäure.

Die erhaltenen Wasserstoffvolumina nach einer willkürlichen Einheit gemessen waren:

No.	Anode	Kathode	Verhältniss
1	34	70	1 : 2.06
2	37.25	75.75	1 : 2.07
3	40	69	1 : 2.03
4	30	60	1 : 2
5	38	74	1 : 1.95
6	27.75	55.5	1 : 2
7	9.5	19	1 : 2

Es ist also bei den verschiedensten Concentrationen das Verhältniss der beiden Wasserstoffvolumina nahe gleich 1 : 2 geblieben.

Die vier nächsten Versuche wurden mit chlorsaurem Kali gemacht und zwar:

8) mit concentrirter Lösung dieses Salzes;
9) 1 Vol. conc. Lösung, 1 Vol. Wasser;
10) 2 - - - 3 - -
11) 1 - - - 2 - -

An Wasserstoff wurde erhalten:

No.	Anode	Kathode	Verhältniss
8	8.5	30	1 : 3.53
9	13.2	49	1 : 3.70
10	11	41	1 : 3.73
11	11	39	1 : 3.54

Bei diesem Salz ist das Verhältniss 2 : 7 sehr nahe bei allen Concentrationen erhalten worden.

Sowohl bei dem schwefelsauren als chlorsauren Kali war das Verhältniss während des ganzen Versuchs dasselbe.

Diese elf Versuche zeigen deutlich, dass die Concentration der Lösung innerhalb sehr weiter Grenzen keinen oder jedenfalls nur einen sehr geringen Einfluss auf die Erscheinung hat. Nur bei einigen Salzen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, wie z. B. bei schwefelsaurer Magnesia, und ausserdem noch bei Haloidsalzen kann in einer concentrirten Lösung dieses Verhältniss nicht eintreten, weil in den Lösungen dieser Salze sich das Magnesium von selbst unter Wasserstoffentwicklung löst.

Dass auch die Stromstärke, wenigstens innerhalb der Grenzen, zwischen welchen ich arbeitete, keinen merklichen Einfluss ausübt, zeigen die folgenden sieben Versuche, bei welchen nur concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali angewendet wurde.

Es wurde benutzt, in:

12) 6 Bunsen'sche Chromsäure-Elemente,
13) 6 Meidinger Elemente zu 3 grossplatt. combinirt,
14) 1 einzelnes Meidinger Element,
15) 2 Elemente zur Kette verbunden,
16) 3 - - - -
17) 4 - - - -
18) 6 - - - -

An Wasserstoff wurde erhalten:

No.	Ausschlag des Galvanometers	Anode	Kathode	Verhältniss
12	47.5°	31.5	63.5	1 : 2.01
13	4°	15	30	1 : 2
14	1°	12	24	1 : 2
15	2.5°	23	46	1 : 2
16	3.5°	43	85	1 : 1.98
17	4.5°	30	61	1 : 2.03
18	5°	26	52	1 : 2

Bei einem Ausschlag des benutzten Galvanometers um 10° wurden in 1 Stunde 20 Cc. Knallgas erzeugt. Bis 25° ist der Ausschlag der Stromstärke nahe proportional.

19) 1 Vol. conc. Lösung von schwefelsaurem Kali und 1 Vol. Wasser mit 4 Meidinger'schen Elementen zur Kette verbunden.
20) 1 Vol. conc. Lösung, 2 Vol. Wasser, 1 Element.

No.	Galvanometer	Anode	Kathode	Verhältniss
19	3°	30	58.7	1 : 1.95
20	1°	21.5	42	1 : 1.95

Auch bei chlorsaurem Kali blieb das Verhältniss der beiden Wasserstoffvolumina bei verschiedenen Concentrationen und Strömen gleich.

Bei den vier nächsten Versuchen war die Lösung verdünnt, bei den zwei letzten concentrirt.

21) 1 Element,
22) 2 Elemente,
23) 3 -
24) 4 - } zur Kette verbunden.
25) 2 -
26) 6 -

No.	Galvanometer	Anode	Kathode	Verhältniss
21	1°	13	44	1 : 3.40
22	2.5°	20	70	1 : 3.50
23	3.5°	21	75	1 : 3.57
24	5°	12	43	1 : 3.58
25	4.5°	19	64	1 : 3.40
26	5°	25.5	90	1 : 3.53

Wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, ist diese eigenthümliche Erscheinung der Elektrolyse doch nicht so sehr dem Zufalle unterworfen, wie Hr. Beetz glaubte annehmen zu müssen.

Bei anderen Salzen und Säuren, mit welchen ich noch Versuche anstellte, zeigte sich diese Gesetzmässigkeit nicht so deutlich. Nur bei Phosphorsäure und Chromsäure konnte noch ein bestimmtes Verhältniss wahrgenommen werden. Eigenthümlich ist, dass bei saurer, chromsaurer Kalilösung, in welcher meist das Verhältniss 1 : 6 eintrat, sich am meisten schwarzes Suboxyd bildete, welches sich in einer Mischung von saurem, chromsaurem Kali und Kochsalz sehr lange hielt.

Es konnte leider von dem sich nebenher bildenden Magnesiumhydrat und einer unlöslichen Chromverbindung nicht getrennt werden, so dass zwei Analysen des Suboxyds, die ich ausführte, über seine Zusammensetzung keine zuverlässige Auskunft gaben.

Tübingen, 22. März 1878.

---

145. A. Ladenburg: Ueber die Aldehydine, eine neue Klasse von Basen.

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei meinen Untersuchungen über die Condensationen in der Orthoreihe wurde ich u. A. zum Studium der zwischen Orthodiaminen und Aldehyden stattfindenden Reaction geführt, und ich habe schon

früher[1]) eine Base dargestellt, welche aus Ortho-Toluylendiamin und Bittermandelöl entsteht, und welche ich unter dem Namen Dibenzylidentoluylendiamin beschrieb. Damals habe ich aus der Formel dieser Base $C_7H_6(NC_7H_6)_2$ geglaubt schliessen zu sollen, dass hier keine für die Orthoreihe charakteristische Condensation vorläge, sondern dass auch Meta- und Paradiamine ähnliche Basen liefern könnten. Die nähere Untersuchung dieser Reaction hat jedoch ergeben, dass dem nicht so ist, dass sich auch hier wieder die Orthoverbindungen vor ihren Isomeren auszeichnen, denn wenn es mir auch in einigen Fällen gelungen ist, aus Meta- resp. Paradiaminen und Aldehyden condensirte Verbindungen zu erhalten, wenn sogar schon früher derartige Körper gewonnen wurden[2]), so sind diese entweder ohne basische Eigenschaften oder sie zersetzen sich durch verdünnte Säuren so leicht in ihre Componenten, dass es nicht gelingt, Salze oder andre Derivate derselben darzustellen. Die aus Orthodiaminen und Aldehyden entstehenden Verbindungen sind dagegen beständig und liefern wohl charakterisirte Derivate, so dass es berechtigt erscheint, für diese einen besonderen Namen zu wählen. Ich schlage dafür den Namen Aldehydine vor und verstehe unter einem Aldehydin einen Körper, der aus 1 Molekül eines Orthodiamin und 2 Molekülen Aldehyden unter Austritt zweier Moleküle Wasser entsteht[3]).

I. Tolubenzaldehydin.

Von diesem Körper habe ich früher schon einige vorläufige Mittheilungen gemacht, die ich jetzt ergänzen will.

Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemenge aus 1 Molekül o-Toluylendiamin[4]) und 2 Molekülen Benzaldehyd 18 Stunden in offnen Gefässen auf 140°. Die erhaltene Masse wird in heissem Alkohol gelöst und die sich beim Erkalten ausscheidenden gelben Krystalle von der Mutterlauge getrennt und abgepresst. Sie werden in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und das beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln sich abscheidende salzsaure Salz abfiltrirt und abgepresst. Dieses wird dann in heisser, wässriger Lösung durch Ammoniak zerlegt und die so gewonnene Base noch 2 bis 3 mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist ziemlich gering, sie beträgt nur 45 pCt. des angewandten Diamins.

Die so gewonnene Base entspricht der Formel $C_{21}H_{18}N_2$. Ihre Analyse ergab

[1]) Diese Berichte X, 1123.

[2]) Vergl. H. Schiff, Jahresber. f. 1865, 429.

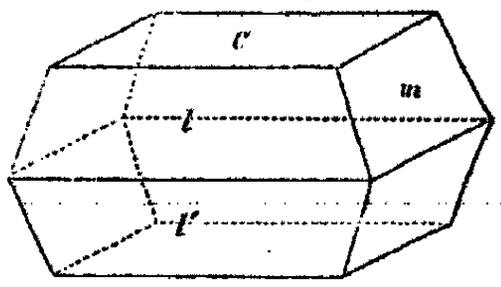
[3]) Die Bezeichnung Aldehydin ist früher auch für das Collidin gebraucht worden, jetzt aber wohl verlassen.

[4]) Die Schwierigkeiten der Darstellung dieses Körpers, die hauptsächlich in der Nitrirung des Acettoluids liegen, habe ich dadurch beseitigt, dass ich diese in essigsaurer Lösung vornehme. Details werde ich später veröffentlichen.

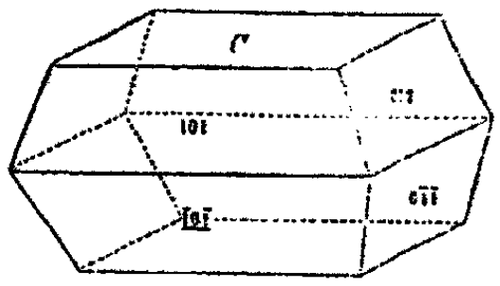
	Gefunden	Berechnet
C	84.27	84.57
H	6.16	6.04
N	9.42	9.39.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 195.5°. Sie krystallisirt in farblosen, wasserhellen, glänzenden Prismen, welche Hr. Bodewig so gütig war zu messen. Derselbe macht darüber folgende Angaben:

Einfacher Krystall.



Zwilling nach 0P.



Krystallsystem monosymmetrisch
a : b : c = 0.61037 : 1 : 2.5023
β = 85.37

Beobachtete Formen:
C = 001 = 0P
l = 101 = $-P\infty$
l' = $\bar{1}01$ = $+P\infty$
m = 011 = $P\grave{\infty}$

Normalenwinkel:
C : m = 68° 10'
C : l vorn = 72° 2'
C : l hinten = 80° 17'

Der Körper bildet Zwillinge nach 0P. In kleinen Mengen lässt sich derselbe unzersetzt sublimiren, zwischen Uhrgläsern erhält man ihn in langen, farblosen Nadeln. Bei der Destillation grösserer Mengen findet Zersetzung statt, und es destillirt ein im Geruch an Benzonitril erinnerndes Oel, während eine schwarze Masse zurückbleibt. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, dagegen ziemlich leicht in Aceton und heissem Alkohol löslich. Verdünnte Säuren lösen dieselbe beim Erwärmen und es entstehen Salze, die übrigens nur mit Schwierigkeit in reinem Zustand gewonnen werden können.

Das Chlorhydrat, das aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt und in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist, entspricht der Formel $C_{21}H_{18}N_2$, HCl, H_2O, wenn es im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	72.28	71.57
H	6.31	5.95
Cl	10.44	10.07.

Bei 100° getrocknet verliert es 2.92 pCt. an Gewicht, was etwa ½ Molekül Wasser entspricht, bei 105° findet bereits Zersetzung statt.

Das Acetat und Sulfat, welche leichter löslich sind, konnten nicht gereinigt werden, da sie sich bei dem Umkrystallisiren in Base und Säure zerlegten. — Das Platindoppelsalz ist schon früher beschrieben worden.

Wird das Tolubenzaldehydin mit Jodäthyl auf 120° erhitzt, so erhält man gelbliche nach Jodbenzyl riechende Krystalle [1]). Dieselben wurden auf dem Wasserbad vom überschüssigen Jodäthyl befreit und die zurückbleibende Masse mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei wurden stets zwei deutlich von einander unterscheidbare Krystalle beobachtet, lange Nadeln und kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen oder Tafeln. Möglichst von einander durch Auslesen etc. getrennt, hatten sie etwa denselben Schmelzpunkt und auch sonst ähnliche Eigenschaften, so dass nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob hier eine Isomerie resp. Dimorphie vorliegt oder nicht.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_{21}H_{18}N_2$, C_2H_5J, $\frac{1}{2}H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	59.57	59.61
H	5.29	5.19
J	27.85	27.43.

Der Körper bildet Nadeln oder dicke Prismen, ist in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180—181°, doch färbt er sich schon bei 100° gelblich, so dass der Wassergehalt nicht direct bestimmt werden konnte. Wird die heisse alkoholische Lösung dieses Jodürs mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so dass etwa 1 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des Jodürs vorhanden sind, so scheiden sich beim Erkalten braune Krystalle aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in hübschen, glänzenden, braunen Blättchen gewonnen wurden, deren Schmelzpunkt bei 123—123.5° gefunden wurde. Die Formel ist $C_{23}H_{23}N_2J_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	39.22	39.06
H	3.40	3.26.

Ein andres Perjodid habe ich beim Erhitzen des Tolubenzaldehydin mit Jodäthyl auf 150° erhalten, ich vermag jedoch noch keine bestimmte Formel für dasselbe anzugeben. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 132° und es enthält wahrscheinlich eine der Benzylidengruppen durch Aethylen oder Aethyliden vertreten.

Wird das Tolubenzaldehydinäthyljodür mit Silberoxyd von Jod befreit und vom Jodsilber getrennt, so erhält man eine stark alkalisch reagirende Lösung aus der beim Eindampfen ein Oel gewonnen wird. Da dasselbe in keiner wohl charakterisirten Form erhalten werden konnte, so wurde auf seine Analyse verzichtet. Das Oel löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und aus dieser Lösung gewinnt man

[1]) Das Jodbenzyl, das in noch grösserer Menge beim Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf 150° entsteht, bildet sich offenbar durch Verdrängung der Gruppe C_7H_6 durch C_2H_4. Eine ähnliche Reaction habe ich auch beim Triäthylbenzylammoniumjodür beobachtet und werde später Genaueres darüber angeben.

durch Eindampfen Krystalle, die Tolubenzaldehydinäthylchlorid sind. Ich habe dasselbe durch Darstellung des Platindoppelsalzes nachgewiesen. Man erhält bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorids einen gelben, sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr schwer löslichen, Niederschlag, der sich aber aus einem Gemisch beider (2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Alkohol) umkrystallisiren lässt und so in hübschen, glänzenden Blättchen erhalten wird. Die Formel ist

$$(C_{23}H_{23}N_2Cl)_2\,PtCl_4.$$

	Gefunden	Berechnet
C	52.44	51.94
H	4.53	4.33
Pt	18.41	18.51.

Aehnlich wie mit Jodäthyl verbindet sich das Tolubenzaldehydin auch mit Jodmethyl. Man erwärmt das Gemisch zweckmässig nur auf 100° und krystallisirt das Produkt wiederholt aus heissem Wasser um. Man erhält weisse, dünne Nadeln, die erst bei 206° anfangen sich gelb zu färben und bei 209° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen der Substanz führten zur Formel $C_{21}H_{18}N_2$, CH_3J.

	Gefunden	Berechnet
C	60.41	60.07
H	5.26	4.78.

Wird das Jodür in heisser, wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, vom entstandenen Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd filtrirt, so erhält man eine alkalische Flüssigkeit, die mit Salzsäure und Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag liefert, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in gelben Prismen erhalten wurde. Diese sind $(C_{22}H_{21}N_2Cl)_2$, $PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	18.87	19.01.

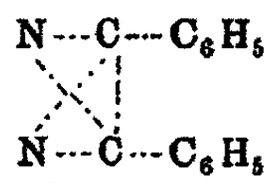
Das Tolubenzaldehydin ist ein sehr beständiger Körper, der sich nur schwer wieder spalten lässt. Nur dadurch wird es erklärlich, dass derselbe sehr leicht aus salzsaurem Tolnylendiamin und Benzaldehyd entsteht. Man kann sogar auch diese Reaction zur Darstellung des Körpers benutzen, sie liefert eine ähnliche Ausbeute wie die oben erwähnte. Man erhitzt das Gemenge von 1 Mol. salzsaurem Salz und 2 Mol. Benzaldehyd zuerst auf 100° und dann auf 120—130° bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die Masse in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, liefert beim Erkalten ein harzartiges Oel, von dem getrennt wird. Aus dem Filtrat fällt concentrirte Salzsäure krystallinisches Tolubenzaldehydinchlorhydrat, aus welchem wie oben die Base gewonnen werden kann.

Zur Oxydation des Tolubenzaldehydin wurde die Base in Eisessig gelöst und nach und nach mit der anderthalbfachen Menge von übermangansaurem Kali in der 40 bis 50 fachen Menge Wasser gelöst,

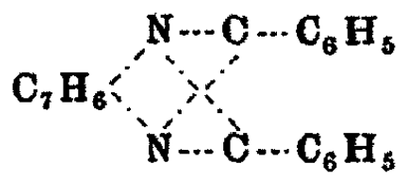
übergossen. Die Oxydation geht sehr langsam vor sich und ist meist nur unvollständig. Tritt keine Entfärbung mehr ein, so wird filtrirt, der Niederschlag mit Ammoniak behandelt und die so gewonnene Lösung mit verdünnter Essigsäure übersättigt. Man erhält einen krystallinischen Niederschlag, der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, in hübschen, weissen Prismen, vom Schmelzpunkt 253.5—254.5° gewonnen wird. Diese lösen sich leicht in Alkalien, aber auch ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure, dagegen sind sie in Wasser und verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich. Offenbar ist der Körper eine Säure, doch ist seine Formel nicht die zunächst erwartete $C_{21}H_{16}N_2O_2$, sondern wahrscheinlich $C_{21}H_{14}N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2O_2$	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_2$
C	77.20	77.30	76.83
H	4.43	4.29	4.87
N	9.02	8.59	8.54.

Die definitive Entscheidung wird erst durch Untersuchung der Derivate des Körpers möglich sein, deren Studium noch nicht beendet ist. Ist die oben ausgesprochene Ansicht richtig, so wäre der Körper eine Dibenzenylamidobenzoësäure oder Tolandiamidobenzoësäure: $C_6H_3CO_2H(NC_7H_5)_2$. Was die Constitution der beiden NC_7H_5-gruppen betrifft, so halte ich es für wahrscheinlich, dass sie durch das Schema



ausgedrückt werde, da ich glaube, dass auch das Tolubenzaldehydin als inneres Condensationsprodukt aufzufassen ist



wenigstens gewinnt man durch diese Hypothese eine gewisse Anschauung darüber, dass nur Orthodiamine derartige Körper zu liefern im Stande sind.

II. Tolufurfuraldehydin.

Orthotoluylendiamin und Furfurol wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Wasser aufeinander. Werden die beiden Körper im Verhältniss von 1 zu 2 Molekülen etwa 20 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, so resultirt eine ziemlich feste Masse, welche mit heisser, verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis die Lösung durch Kali nicht mehr gefällt wurde. Die so gewonnene salzsaure Lösung ward durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation ein-

gedampft. Die in der Kälte sich ausscheidenden Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und, wenn nöthig, in heisser, wässriger Lösung abermals durch Thierkohle entfärbt [1]). Man erhält dann weisse, körnige Krystalle, die in heisser, wässriger Lösung durch Kali gefällt wurden. Es entsteht zunächst ein öliger, alsbald krystallinisch erstarrender Niederschlag. Dieser wurde zuerst aus Ligroin, welches eine kleine Menge einer schwarzen Beimengung zurücklässt und dann mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann das Tolufurfuraldehydin in dünnen, weissen, seidenglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 115—116°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	73.19	73.38
H	5.26	5.04
N	10.00	10.08.

In Alkohol, Aether, Benzol und Toluol ist der Körper leicht löslich, in Ligroin namentlich in der Kälte sehr schwer löslich. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich die Base beim Erwärmen leicht auf. Aus diesen Lösungen wird durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat in Nadeln gefällt. Dasselbe lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und entspricht der Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2, HNO_3$.

	Gefunden	Berechnet
N	12.34	12.31.

Aus der salzsauren Lösung wird durch Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz gefällt, das in Wasser und verdünntem Alkohol sehr schwer löslich, aber in mit concentrirter Salzsäure versetztem Alkohol leicht löslich ist und daraus beim Verdunsten in gelben Krystallen gewonnen wird. Die Zusammensetzung derselben lässt sich durch die Formel $(C_{17}H_{14}N_2O_2\,HCl)_2\,Pt\,Cl_4$ ausdrücken.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.09	20.34.

Auch das Sulfat der Base lässt sich aus Alkohol in schönen Prismen erhalten, doch kann ich einstweilen über die Zusammensetzung desselben noch keine bestimmten Angaben machen, wie ich mir denn überhaupt die weitere Untersuchung der Base für eine spätere Mittheilung vorbehalte. Ich will hier nur noch hervorheben, dass dieselbe auch sehr leicht aus Furfurol und Orthotoluylendiaminchlorhydrat gebildet wird.

o-Toluylendiamin und Salicylaldehyd.

Diese beiden Verbindungen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Wasserabscheidung auf einander ein, doch hat mich

[1]) Diese Methode der Darstellung hat in einem Fall übrigens vollständig versagt. Dabei wurde, wie es scheint, die ganze Menge des salzsauren Salzes von der Thierkohle aufgenommen.

die Aufklärung der dabei entstehenden Produkte sehr viel Zeit und Material gekostet, obgleich die Resultate noch durchaus lückenhaft sind.

Wurden 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Diamin auf 108—110° längere Zeit erhitzt und die dabei entstehende gelbe, harzige Masse aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt, so wurde ein gelber in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, dessen Schmelzpunkt nicht ganz constant, etwa zwischen 106° und 110° gefunden wurde. Die Analysen des Körpers sprechen dafür, dass derselbe aus 1 Mol. Diamin und 3 Mol. Aldehyd durch Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist

$$C_7H_{10}N_2 + 3C_7H_6O_2 = C_{28}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O.$$

	Gefunden		Berechnet
C	77.48		77.42
H	5.54		5.07
N	6.1	6.2	6.45.

Die Annahme der Existenz eines solchen Körpers hat jedoch einstweilen so geringe Wahrscheinlichkeit, dass ich derselben keinen grossen Werth beilege und die Möglichkeit, dass hier ein Gemenge vorhanden sei, nicht bestreiten will. Jedenfalls zerlegt sich die Substanz sehr leicht, reducirt Silberlösung beim Kochen und liefert beim Erwärmen mit Salzsäure reichliche Mengen von Salicylaldehyd. Wird das Kochen mit Salzsäure fortgesetzt, bis der Geruch nach Salicylaldehyd vollständig verschwunden und die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist, so scheidet sich nach dem Erkalten ein amorpher Körper ab, der sich in Kali mit blauvioletter Fluorescenz löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt wurde. Es liegt hier offenbar auch ein aus Tolnylendiamin und Salicylaldehyd entstehendes Condensationsprodukt vor, ähnlich wie das weiter unten beschriebene, doch habe ich dieses nicht krystallisirt erhalten können und daher nicht näher untersucht.

Erhitzt man aber 1 Theil Diamin mit 1.5—2 Theile Aldehyd 18 Stunden auf 135° und zieht die erhaltene Masse mit sehr verdünnter heisser Salzsäure aus, so scheiden sich beim Erkalten dieser Lösung ölige oder halbfeste Massen ab, von denen getrennt wird. Das Filtrat wird dann mit concentrirter Salzsäure gefällt, wodurch ein fester, aber nicht krystallinischer, weisser Niederschlag entsteht. Zur Reinigung des so gewonnenen Körpers habe ich 3 verschiedene Methoden benutzt, von denen die zuletzt erwähnte wohl die beste ist.

1) Das eben erwähnte salzsaure Salz wird mit kohlensaurem Ammoniak zerlegt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt und das sich beim Stehen in gelben Nadeln ausscheidende pikrinsaure Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Pikrat wird dann in Kali gelöst, durch

CO_2 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol oder besser Amylalkohol mehrfach umkrystallisirt.

2) Das salzsaure Salz wird in alkoholischem Kali gelöst und dann sehr viel Aether zugesetzt (wobei eine prachtvolle blauviolette Fluorescenz sichtbar wird). Es scheidet sich ein braunes Oel ab, von dem man durch Filtriren trennt, alsdann destillirt man den Aether und den grössten Theil des Alkohols ab, wo eine schwach gefärbte Flüssigkeit zurückbleibt, die sehr bald zu hübschen Nadeln erstarrt. Man löst in Wasser, fällt durch Kohlensäure und krystallisirt den Niederschlag mehrfach aus Amylalkohol um.

3) Das salzsaure Salz wird in alkoholischer Lösung mit etwas Goldchlorid und dann mit wenig Wasser versetzt, von dem ausfallenden braunen Oel getrennt, zum Filtrat genügend Goldchlorid und Wasser zur Ausfällung des Chlorhydrats hinzugefügt und das in hübschen, gelben Nadeln niedergeschlagene Golddoppelsalz filtrirt und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es wird dann in alkoholischer Lösung durch H_2S zerlegt, vom Schwefelgold filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedunstet. Die Krystalle werden in Kali gelöst, durch CO_2 gefällt und der Niederschlag wie oben gereinigt. Die Analysen der verschiedenen Darstellungen stimmen etwa mit der Formel $C_{35}H_{32}N_4O_3$.

	Gefunden							Ber. f. $C_{35}H_{32}N_4O_3$
C	75.87	75.82	76.33	75.54	75.43	—	—	75.53
H	6.05	6.00	5.87	5.54	5.79	—	—	5.75
N	10.37	9.8	10.0	11.2	9.4	10.6	9.6	10.07.

Danach wäre der Körper aus 2 Mol. Toluylendiamin und 3 Mol. Salicylaldehyd entstanden

$$2\,C_7H_{10}N_2 + 3\,C_7H_6O_2 = C_{35}H_{32}N_4O_3 + 3\,H_2O$$

und er gehört dann nicht zu der Klasse der Aldehydine. Ich habe ihm einstweilen den Namen Azurin gegeben, wegen einer prachtvollen violettblauen bis reinblauen Fluorescenz, welche die meisten Lösungen namentlich aber die alkalische Lösung desselben auszeichnet.

Das Azurin krystallisirt in kleinen, wie es scheint rechteckigen Täfelchen, es ist farblos und ziemlich stark glänzend. Es schmilzt unzersetzt bei 250.5° zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Amylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und fast gar nicht löslich in Ligroin. In Kali löst es sich sehr leicht zu einer farblosen, stark fluorescirenden Flüssigkeit auf. Das Absorptionsspectrum dieser Lösung scheint sich ziemlich gleichmässig auf den stark brechbaren Theil rechts von F zu erstrecken. Aus der kalischen Lösung wird das Azurin durch CO_2 ausgefällt. Auch in verdünnten Säuren löst sich dasselbe beim Erwärmen auf und wird aus solchen Lösungen durch Ammoniak oder besser durch kohlensaures Ammoniak

ausgefällt. Es scheint daher die Charaktere eines Phenols und einer schwachen Base zu besitzen.

Ich begnüge mich für heute mit diesen wenigen Andeutungen und behalte mir weitere Mittheilungen über diesen interessanten Körper vor, sobald ich einige seiner Derivate genauer untersucht haben werde.

Paraphenylendiamin und Benzaldehyd.

Werden die beiden Körper, die schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, im Verhältniss von 1 Mol. Diamin zu 2 Mol. Aldehyd längere Zeit auf 110—120° erhitzt, so entsteht eine selbst bei dieser Temperatur feste Masse. Dieselbe wurde mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die Lösung, die beim Erkalten ein Oel ausscheidet, filtrirt und mit Kali gefällt. Es entsteht ein Oel, das bald zu Flocken erstarrt. Diese wurden zuerst aus Ligroin und dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch schöne Blätter von starkem Silberglanz und dem Schmelzpunkt 138—140° erhalten werden.

Eine weit bessere Ausbeute an diesem Körper, den ich Dibenzylidenparaphenylendiamin nenne, erhält man, wenn man die Masse nach dem Erhitzen mit Alkohol auszieht und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analysen der Substanz führen zur Formel $C_{20}H_{16}N_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	84.31	84.51
H	6.06	5.64
N	9.90	9.85.

Er ist also ähnlich wie Tolubenzaldehydin aus 1 Mol. Diamin und 2 Mol. Aldehyd entstanden, verhält sich aber ganz anders wie dieses. Denn wenn es sich auch in warmer, verdünnter Salzsäure löst, wie dies die oben in erster Linie gegebene Darstellung beweist, so findet dabei stets eine Zerlegung in die Componenten Phenylendiamin und Benzaldehyd statt, welch letzteres leicht an seinem Geruch erkannt wird. So habe ich denn auch keine Salze des Dibenzylidenparaphenylendiamins gewinnen können, ich erhielt statt dieser die Salze des Paraphenylendiamins. Sulfat und Pikrat des letztern habe ich auf diese Weise dargestellt und analysirt. Auch eine Verbindung mit Jodäthyl konnte nicht gewonnen werden, da schon beim Erwärmen damit auf 100° eine harzige Masse entstand, aus der sich keine bestimmten Körper abscheiden liessen.

Die Beschreibung andrer Aldehydine, namentlich die des Ortho-Phenylendiamins, sowie weitere Mittheilungen über die hier beschriebenen Körper behalte ich mir vor.

Zum Schluss dieser Abhandlung möchte ich noch meinem Privatassistenten Dr. Rügheimer für die unermüdliche und werthvolle Hilfe, die er mir bei dieser langwierigen und mühevollen Untersuchung leistete, meinen besten Dank auszusprechen.

---

146. A. Ladenburg: Experimentelle Methode zur Erkennung von Orthodiaminen ihren Isomeren gegenüber.

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der obigen Mittheilung geht hervor, dass sich das Orthotoluylendiamin Aldehyden gegenüber ganz anders verhält, als Para- und Metaphenylendiamin. Während Ersteres gegen Säuren beständige Körper von basischen Eigenschaften erzeugte, war dies bei den Verbindungen der Para- und Metareihe nicht der Fall. Besondere Bedeutung verdient in dieser Beziehung die Gewinnung von Tolubenzaldehydin aus salzsaurem *o*-Toluylendiamin und Benzaldehyd unter Salzsäureentwicklung:

$$C_7H_6(NH_2.HCl)_2 + 2C_7H_6O = C_7H_6(NC_7H_6)_2.HCl + 2H_2O + HCl.$$

Eine solche Zersetzung der Chlorhydrate konnte weder bei dem Para- noch bei dem Metaphenylendiamin beobachtet werden. Ich habe mir daher die Frage vorgelegt, ob diese Reaction nicht zur directen Erkennung von Orthodiaminen führen könne. Die darauf hin angestellten Versuche haben denn auch gezeigt, dass solches sehr leicht ausführbar sei, und es lässt sich aus den von mir gefundenen Thatsachen der voraussichtlich allgemein geltende Satz ableiten, dass das Chlorhydrat eines Orthodiamins, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen auf 100—120° einige Minuten erwärmt wird, deutlich Salzsäure entwickelt, während dies bei den Meta- und Paradiaminen nicht der Fall ist.

Zur Ausführung des Versuchs wird etwa 0.1 Gr. des Chlorhydrats einer solchen Base, welches vorher von Wasser und Salzsäure sorgfältig befreit wird, in einem Reagircylinder mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen und dann einige Minuten auf 100° erwärmt. Der Nachweis der Salzsäure geschieht durch einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab, der an die Mündung des Reagircylinders gehalten wird.

Belegversuche.

1) Orthophenylendiaminchlorhydrat aus Orthonitrobenzanilid dargestellt. Giebt schon unter 100° deutliche Salzsäurereaction.

2) Metaphenylendiaminchlorhydrat aus Dinitrobenzol giebt selbst bei 120° keine Spur von Salzsäure.

3) Paraphenylendiaminchlorhydrat aus Paranitroanilin giebt selbst bei 120° keinen Salmiaknebel.

4) Orthotoluylendiaminchlorhydrat aus Nitroparaacettoluid giebt bei 100° starke Nebel.

5) Metatoluylendiaminchlorhydrat aus Dinitrotoluol giebt bei 100° keine Spur von Salzsäurereaction.

6) Benzidinchlorhydrat giebt bei 100° keine Nebel.

7) Mesitylendiaminchlorhydrat giebt bei 100° keine Nebel.

Die andern Diamine stehen mir augenblicklich nicht zur Verfügung. Ich würde den HH. Kollegen, die im Besitz derartiger Verbindungen sind, sehr dankbar sein, wenn sie um die Allgemeinheit der Reaction weiter zu prüfen selbst den betr. Versuch ausführen, oder mir eine kleine Menge ihres Materials zur Verfügung stellen wollten.

Von Interesse wird es auch sein mittelst dieser Reaction Ortsbestimmungen zu machen oder zu vervollständigen. Ein sehr hübsches Beispiel dafür bietet das von Beilstein u. Kuhlberg[1]) dargestellte Metaorthotoluylendiamin, welches nach den vorliegenden Thatsachen entweder ein Ortho- oder ein Paradiamin ist, was durch die obige Methode zu entscheiden sein wird.

---

147. C. Willgerodt: Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Harnstoffe, Azoverbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe und Natriumamalgam.

(Eingegangen am 19. März.)

Schon vor einigen Jahren[2]) wurde von mir die Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Harnstoffe, Azoverbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe etc. studirt. Die Resultate meiner Untersuchungen sind bislang nur zum Theil veröffentlicht worden.

XII. Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf das Sulfocarbanilid. Darstellung des α-Dinitrophenylanilins

$$HN\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases} \quad \text{etc.}$$

Werden Sulfocarbanilid $CS(NHC_6H_5)_2$ und α-Dinitrochlorbenzol $C_6H_3\underset{1}{Cl}(\underset{2}{NO_2})(\underset{4}{NO_2})$ in 90procentigem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich nach kurzer Zeit an den Wänden des Kolbens gelbe Nadeln aus. — 3 Gr. von jeder Substanz 2 Stunden

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 352.
[2]) Diese Berichte IX, 982.
[3]) Ebendaselbst IX, 977, 1178 und 1717.
[4]) Ebendaselbst X, 1686.

lang in gedachter Weise behandelt, liefern 0.3575 Gr. des gelbnadeligen Productes, das beim Verbrennen stark funkelt und noch nicht bei 300° schmilzt; werden die Nadeln nur wenig über 300° erhitzt, so zersetzen sie sich explosionsartig und schwärzen dabei das Röhrchen von unten bis oben. — Leider war es mir bis jetzt nicht vergönnt, diese interessante Verbindung zu analysiren und ihre Formel festzustellen; ich behalte mir indessen das weitere Studium derselben vor.

Aus der alkoholischen Lösung, die man von den gelben Nadeln abgiesst, scheiden sich beim Concentriren vorzüglich Krystalle von α-Dinitrophenylanilin ab, und zwar erhält man davon, wenn man je 1 Gr. der ursprünglichen Substanzen, wie oben beschrieben ist, behandelt 0.67 Gr.

Aus den wohlriechenden Mutterlaugen werden dann noch 0.210 Gr. eines Salzes erhalten, in dem sich Salzsäure und Anilin nachweisen lässt.

Werden 1 Gr. α-Dinitrochlorbenzol und 1 Gr. Sulfcarbanilid mit Alkohol vom spec. Gew. 0.8168 in eine Glasröhre eingeschmolzen und 2 Stunden auf 130—150° erhitzt, so gewinnt man 1.07 Gr. α-Dinitrophenylanilin. Man kommt somit der theoretischen Ausbeute, 1.13 Gr., ziemlich nahe und kann daraus allein schon sehen, dass die Umsetzung bei höherer Temperatur und höherem Druck nicht der bei gewöhnlichem Druck vollständig entspricht. — Gelbe Nadeln wurden bei diesem Versuche nicht wahrgenommen. Die Röhre enthielt nach dem Erkalten keinen Druck; wurde sie nach dem Oeffnen erwärmt, so entwich Kohlensäure. Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid waren nicht nachweisbar.

Der wässerige Auszug der zur Trockene verdampften Mutterlaugen reagirt stark sauer und liefert 0.206 Gr. einer festen Substanz, die wohl zum grössesten Theile aus salzsaurem Anilin besteht.

XIII. Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Dibromdiphenylharnstoff. Darstellung des α-Dinitrophenylbromanilins $HN\begin{cases} C_6H_4Br \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases}$.

Wenn man 1 Gr. Dibromdiphenylharnstoff und 0.6 Gr. α-Dinitrochlorbenzol in eine Röhre einschmilzt und 6 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt, so wird der Harnstoff vollständig zur Umsetzung gebracht. Die beim langsamen Erkalten in der Röhre sich ausscheidenden schönen breiten, blassrothgelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 152—153° und sind α-Dinitrophenylbromanilin,

$$NH(C_6H_4Br)[C_6H_3(NO_2)_2],$$

was durch die quantitative Analyse des Stickstoffs festgestellt ist.

	Gefunden	Berechnet
N	12.8 pCt.	12.4 pCt.

Ausser diesem Körper lieferte der Röhreninhalt Kohlensäure und salzsaures Bromanilin, letzteres wurde aus den braunen Mutterlaugen gewonnen.

Die Umsetzung ist somit nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$CO(NHC_6H_4Br)_2 + C_6H_3(NO_2)_2Cl + H_2O$$
$$= HN\begin{cases} C_6H_4Br \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases} + C_6H_4Br(NH_2), HCl + CO_2.$$

Das α-Dinitrophenylbromanilin ist in heissem Alkohol und Aether leicht löslich; verdünnte Kalilauge löst nur wenig mit rother Farbe auf; in Wasser und verdünnter Salzsäure ist es unlöslich; conc. Schwefelsäure löst nur wenig davon in der Kälte auf und durch Verdünnen solcher Lösung mit Wasser wird es gelbflockig ausgefällt. Das beste Lösungsmittel für das α-Dinitrophenylbromanilin ist Eisessig, woraus es sich in langen, gelben Nadeln ausscheidet.

XIV. Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Azoverbindungen.

Das α-Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung wirkt, mit Azobenzol oder auch mit Azophenylen in Röhren eingeschlossen, nicht auf diese Körper ein, selbst, wenn die Temperatur auf 200—230° gesteigert und ein Zusatz von Magnesia usta gegeben wird. Der Grund dieser Widerstandsfähigkeit der Azoverbindungen muss einmal darin gesucht werden, dass ihnen der basische Character vollständig abgeht, weiter aber auch darin, dass sich unter den gegebenen Bedingungen aus den Azokörpern keine Base zu bilden vermag.

XV. Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Naphtalin. Darstellung des α-Dinitrochlorbenzol-Naphtalins $C_{10}H_8, C_6H_3(NO_2)_2Cl$.

Die Substitution eines Wasserstoffatoms aromatischer Kohlenwasserstoffe durch das α-Dinitrophenylradikal musste nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen als äusserst unwahrscheinlich erscheinen; dieselbe ist, wie meine Versuche lehren, selbst dann nicht ausführbar, wenn man alkoholische Lösungen von α-Dinitrochlorbenzol und aromatische Kohlenwasserstoffe mit Magnesia usta in Röhren einschliesst und bis auf 200° erhitzt.

Bei diesen Versuchen machte ich indessen die interessante Entdeckung, dass sich schon dann, wenn conc. alkoholische Lösungen von α-Dinitrochlorbenzol und Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegossen werden, eine Addition gleicher Molecüle beider Körper vollzieht.

Der Schmelzpunkt des in langen, weissen Nadeln aus Alkohol krystallisirenden Additionsproductes liegt bei 78°. — Zur Feststellung der Formel dieser Verbindung wurde der Kohlenstoff und der Wasserstoff derselben quantitativ bestimmt.

0.3544 Gr. Substanz ergaben:

0.7566 Gr. CO_2 = 0.206345 Gr. C = 58.2 pCt. C
und 0.1255 Gr. H_2O = 0.013944 Gr. H = 3.9 pCt. H.

Das α-Dinitrochlorbenzol-Naphtalin,

$C_{10}H_8$, $C_6H_3(NO_2)_2Cl$, enthält 58.2 pCt. C und 3.3 pCt. H; dasselbe ist mit grosser Leichtigkeit in Aether, Alkohol und Eisessig löslich. In Wasser ist es vollkommen unlöslich; beim Kochen desselben schwimmt es als ein gelbes Oel oben auf. Conc. Schwefelsäure löst dieses Additionsproduct in der Kälte nicht auf; beim Erwärmen scheint eine Umsetzung einzutreten, da sich der Schmelzpunkt ändert.

In Salzsäure wird ein Theil des Körpers beim Kochen gelöst und bei gehöriger Concentration in langen, dünnen Nadeln ausgeschieden.

Wird das α-Dinitrochlorbenzol-Naphtalin mit Basen behandelt, so scheidet sich das Naphtalin unverändert ab und das α-Dinitrochlorbenzol bildet dabei mit den Basen die entsprechenden Verbindungen. So erhält man beim Kochen mit Kalilauge Naphtalin und Dinitrophenolkalium und beim Erhitzen mit einer alkoholischen Anilinlösung Naphtalin und rothes α-Dinitrophenylanilin.

XVI. Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Anthracen und Phenanthren. Darstellung des α-Dinitrochlorbenzol-Phenanthrens.

Nach den von mir bis jetzt ausgeführten Versuchen ist das Anthracen nicht im Stande, sich mit dem α-Dinitrochlorbenzol additionell zu verbinden. — Das Phenanthren dagegen verhält sich gegen dieses Nitroproduct ganz ähnlich wie das Naphtalin. Werden beide Körper im molecularen Verhältniss in Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten lange, orangefarbene Nadeln von α-Dinitrochlorbenzol-Phenanthren ab, die bei 44° schmelzen. Die Formel ist bis jetzt noch durch keine Analyse festgestellt worden.

Um das Wesen solcher Additionen genauer festzustellen, bin ich augenblicklich damit beschäftigt, verschiedene Nitrohalogenbenzole nicht nur auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst, sondern auch auf ihre Substitutions- und Additionsproducte einwirken zu lassen. Hierbei wird es sich zeigen, wann die Addition der Nitrohalogenbenzole bei einem Körper beginnt und unter welchen Umständen dieselbe nicht vor sich geht und damit weiter, welche Rolle die mehrfachen

Bindungen der aromatischen Verbindungen und welche Rolle die electronegativen Substituenten spielen.

Bei meinen Versuchen, die ich zur Darstellung des Tetra- und Hexanitrodiphenyls unternommen habe, lasse ich die Nitrohalogenbenzole auf Natriumamalgam einwirken.

Das α-Dinitrochlorbenzol liefert schon, wenn es bei einer Temperatur von 30—50° mit Natriumamalgam geschüttelt wird; eine tiefschwarzbraune Masse, die auf dem freiwerdenden Quecksilber schwimmt, dieselbe ist möglicherweise eine Vorstufe für das entsprechende Tetranitrodiphenyl. Wenngleich es mir nicht gelungen ist, letztangedeuteten Körper aus α-Dinitrochlorbenzol in Gegenwart von feinvertheiltem Silber bei sehr hoher Temperatur darzustellen, so hoffe ich doch jetzt meinen Zweck zu erreichen, wenn ich α-Dinitrochlorbenzol und Natriumamalgam oder die aus diesen Körpern erzielte schwarze Masse auf eine höhere Temperatur erhitze.

Freiburg, den 17. März 1878.

---

148. H. Vohl: Vorläufige Notiz bezüglich des neuerbohrten Mineralbrunnens am Fusse der Kasselburg bei Pelm im Kyll-Thale (Eifel).

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen, die Kohlensäure-Quellen des Kyll-Thales in der Eifel betreffend, theile ich vorläufig die Ergebnisse einer genauen qualitativen Analyse dieses Wassers mit.

Im alten Kyllbette am Fusse der Kasselburg bei Pelm wurde im vorigen Jahre eine neue Mineralquelle erbohrt, welche anfangs intermittirend war. Dieses stossweise Hervorsprudeln liess allmälig nach, so dass jetzt die Quelle unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung aus dem nun fertig gestellten Bassin ruhig abfliesst.

Zunächst muss jedem Sachverständigen der auffallend hohe Eisengehalt dieser Quelle als höchst nachtheilig für die Versendung erscheinen. Eine Parthie Flaschen, mit diesem Wasser gefüllt, welche mir von dort aus zur Untersuchung zugesandt wurden, enthielten einen bedeutenden, gelben, ockerartigen Absatz, ausserdem waren die Flaschenwandungen mit einer schillernden, häutigen, gelben Haut von Eisenoxydhydrat bedeckt.

Eine genaue qualitative Analyse dieses Wassers ergab nachfolgende Bestandtheile:

Basen	Säuren und Haloïde
Kalk	Kohlensäure
Magnesia	Schwefelsäure
Thonerde	Kieselsäure

Basen		Säuren und Haloïde
Lithium		Phosphorsäure
Baryt	Spuren	Borsäure (Spuren)
Strontian	Spuren	Chlor
Kali		Jod
Natron		Brom
Eisenoxydul		
Manganoxydul.		

Das Wasser dieser Quelle hat demnach im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit dem Birresborner Mineralwasser, unterscheidet sich aber durch seinen hohen Eisengehalt wesentlich von demselben.

Cöln, im März 1878.

---

149. C. Liebermann: Ueber die Färbungen der Vogeleierschalen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

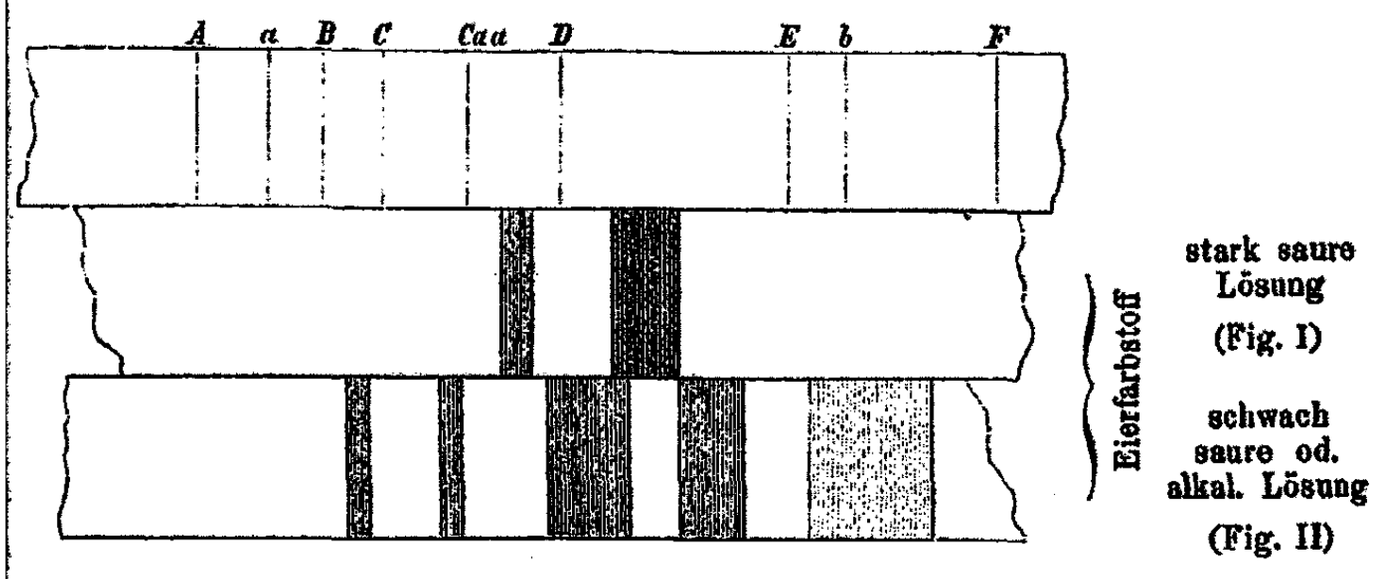
Die lebhafte und auffallend beständige Färbung vieler Vogeleier machte in mir den Wunsch rege, einmal beiläufig die zu Grunde liegenden Farbstoffe kennen zu lernen. Meine Versuche haben zu dem Ergebniss geführt, dass die Färbungen, selbst anscheinend sehr verschieden gefärbter Eier, im Wesentlichen auf zwei Farbstoffe zurückführbar sind, von denen der eine blaue oder grüne sicher ein Gallenfarbstoff ist, der andere, seiner Herkunft nach bisher nicht erkannte, sich durch ein sehr charakteristisches Spectrum auszeichnet. Erst nach Feststellung dieser Resultate fand ich eine ältere Notiz von Wicke[1]) über diesen Gegenstand, worin Derselbe bereits angiebt, dass der grüne Farbstoff Biliverdin, der braune Bilurubin sei. Dennoch glaube ich meine Resultate nicht zurückhalten zu sollen, weil, soweit sie mit jenen Wicke's übereinstimmen, die Bestätigung durch einen unabhängigen Beobachter vielleicht nicht unerwünscht ist, dann weil meine Beobachtungen in einigen Punkten neu sind und in anderen über die Wicke's hinausgehen oder dieselben modificiren.

Die Vogeleier zeigen sehr verschiedene Färbungen. Ausser weissen Eiern giebt es sehr verschieden einfarbige oder mit wenig Punkten und Strichen versehene: blaue (z. B. Singdrossel *Turdus musicus*, *Sylvia phoenicurus*, Fischreiher *Ardea cinerea*), grüne (Dohle, Krähe, Kasuar), rothbraune (Thurmfalke, *Falco tinnunculus*), olivenfarbene: (Nachtigall, Sprosser), graue (Rebhuhn, Fasan), gelbe (Wachtel) vielfach aber zweifarbige auf hellerem Grunde namentlich nach dem stumpfen Erde hin dunkler gefleckte. Viele der Letzteren (Möven-, Seeschwalben-, Schnepfen-Arten, Kibitz *Tringa Vanellus*, Austernfischer

[1]) Wicke, Göttingen'sche gelehrte Anzeigen 1858, 314.

Haematopos ostralegus u. A.) sind grünbraun oder lederfarben mit braunen Flecken.

Der Farbstoff liegt bei allen an der obersten Schicht, oft in mehreren Lagen übereinander, so dass man die eine nach der andern entfernen kann. Betupft man die Eischalen mit wässriger Salzsäure, so scheidet sich auf den Blasen der entweichenden Kohlensäure der Farbstoff in Flocken aus. Diese sind nicht allein bei blauen und grünen, sondern auch bei den ganz andersfarbigen, namentlich den bräunlich gefärbten Eiern, meist mehr oder weniger grün gefärbt. Spült man, nachdem die Salzsäure genügend gewirkt, die Eier mit wenig Alkohol ab, so erhält man oft sehr schön und verhältnissmässig stark gefärbte Lösungen. Seltener rein himmelblaue (*Turdus musicus*, *Sturnus vulgaris*, *Sylvia phoenicurus*, *Ardea argentea*) oder grüne (*Corvus corone*) ohne Fluorescenz, sehr häufig blaugrüne mit kräftiger blutrother Fluorescenz (*Larus canus* und *ridibundus*, *Sterna hirundo*, *Scolopax*, *Haematopus*, *Tringa*) in den wenigsten Fällen sehr schwach röthlich gefärbte, fluorescirende, meist mit einem schwachen Stich in's



Grünliche (*Falco tinnunculus*, *Sylvia hypolaris*, *Tetrao islandicus* und *coturnix*, *Fulica atra* u. A.)

Nur bei Kibitz- und Möveneier konnte ich eine grössere Zahl Eierschalen zu dem Versuch den Farbstoff rein darzustellen opfern, gelangte aber trotz vieler Mühe und sehr reicher Farben der Lösungen nur zu dunkelgrünen klebrigen Massen, an welchen weitere Reinigungsversuche scheiterten. Ich beabsichtige übrigens, demnächst den Versuch mit frischen Eiern, welche vielleicht bessere Resultate liefern werden, zu wiederholen. Bisher musste ich mich begnügen, nur die gefärbten Lösungen zu untersuchen.

Die meisten zeigen ein sehr auffallendes Spektrum. Zwei sehr scharfe, noch in grosser Verdünnung wahrnehmbare Streifen liegen zu beiden Seiten der *D*-Linie. Ihre unveränderte Lage bei den Lösungen der verschiedensten Eier habe ich theils durch directen

Vergleich in einem mit Vergleichsprisma versehenen Browning'schen Spectroskop, theils mit einem grösseren Spectralapparat mit Skala festgestellt. An letzterem, für welchen *B* bei 23, *C* bei 30, *Ca* α bei 37, *D* bei 45, *Ca* β bei 56, *E* bei 65, *b* bei 70 und *F* bei 83 lag, wurde ihre Lage abgelesen zu

$$\alpha = 40 - 43$$
$$\beta = 50 - 56 \quad \text{(s Fig. I.)}$$

Diese Lage der Streifen wurde gefunden bei: *Tringa Vanellus*, *Ardea argent.* (schwach), *Limosa melanura*, *Haematopus*, *Falco tinn.*, *Rallus aquat.*, *Corvus corone* (schwach), *Turdus pilaris* und *viscivorus*, *Scolopax gallinago* und *rustica*, *Numenius aquat*, *Larus fuscus*, *Sterna nigra* und *hirundo*, *Totanus calidus*, *Charadrius minor*, *Lanius minor*, *Tetrao perdrix* und *coturnix*, *Fringilla coelebs*, *Passer*, Cochinchinahuhn (schwach) u. A.

Die grössten beobachteten Abweichungen in der Lage der Streifen fanden sich bei *Anthus arboreus* ($\alpha = 39 - 42$, $\beta = 49 - 57$) und *Philomela* ($\alpha = 38 - 41$, $\beta = 50 - 56$).

Bei grösserer Verdünnung verschwindet Streifen α zuerst.

Bisweilen wurde ein ganz abweichendes, aber an Schärfe mit dem vorigen wetteiferndes Spectrum mit 4 scharfen und einem verwaschenen Streifen beobachtet, deren Lage an der vorerwähnten Skala gefunden wurde bei: 26 — 28, 34 — 36, 45 — 51, 56 — 62, 68 — 79, (siehe Fig. II.) Es stellte sich heraus, dass dieses und das vorige Spectrum demselben Farbstoff angehören, das erstere tritt in stark saurer Lösung, das letztere bei schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung auf, und beide können beliebig in einander übergeführt werden. — Versetzt man die alkoholischen Lösungen mit Chloroform und dann mit Wasser, so fällt das Chloroform gefärbt aus und zeigt dann dieselben Spectralerscheinungen wie die alkoholischen Lösungen.

Diese Spectra sind für den zugehörigen in den Eischalen der verschiedensten Vögel verbreiteten Farbstoff ebenso charakteristisch wie das des Oxyhämatins für das Blut. Ja das der sauren Lösung ist dem Oxyhämatinspectrum auf den ersten Blick sehr ähnlich, liegt aber weiter nach *C* hin. Auch unterscheidet sich das Blutspectrum dadurch, dass es bei Ammoniakzusatz unverändert bleibt, und bei Zusatz von Salzsäure und Alkohol sofort verschwindet. Dieselben lassen leicht eine Unterscheidung zwischen dem Spectrum der alkalischen Lösung und dem ähnlichen einer länger gestandenen Chlorophyllösung zu.

Dass die oben beschriebenen Spectra einem Farbstoff der Eier entsprechen geht daraus hervor, dass Lösungen weisser Eischalen keine Spectralstreifen zeigen. Dass aber das reine Blau oder Grün nicht die streifenerzeugende Substanz ist folgt daraus, dass einerseits einzelne rein blaue oder grüne Lösungen (*Turdus musicus*, *Sylvia phoeni*,

curus, Sturnus vulgaris, Corvus corone, Ardea cinerea) keine oder bei sehr starker Färbung nur schwache Anzeichen der Streifen zeigen, während andrerseits die schwach röthlichen Lösungen (Beispiele s. oben) und die stark rothfluorescirenden, grünen Lösungen (s. oben) das Streifenspectrum in ausgezeichneter Weise zeigen. Dieses rührt daher von einem höchst wahrscheinlich rothbraunen Farbstoff her, dessen Ursprung ich noch nicht ermittelt habe. Im Blut und der Galle von Hühnern, Krähen und Dohlen, die ich bisher allein untersuchte, ist er nicht vorhanden, doch wird er, seines charakteristischen Spectrums wegen, bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes leicht aufzufinden sein.

Der grüne und der blaue Farbstoff der Vogeleischalen erwiesen sich nach einigen Vorversuchen als Gallenfarbstoff. Dass derselbe Biliverdin ist, will ich jedoh nicht so bestimmt behaupten, wie es Wicke thut, da seine alkalische Lösung viel gelber als die von Biliverdin ist. Uebrigens geben auch die andern Gallenfarbstoffe mit Salzsäure und Alkohol leicht grüne Färbungen. Ebensowenig kann Wicke's Angabe, dass der braune Farbstoff der Eier Cholepyrrhin (Bilirubin) sei, für bewiesen gelten.

Die allgemeine Zugehörigkeit des grünen (resp. blauen) Farbstoffs zu den Gallenfarbstoffen lässt sich leicht durch die Gmelin'sche und durch die Maly'sche[1]) Reaction nachweisen. Bekanntlich beruhen beide auf dem charakteristischen Farbenübergang der Gallenfarbstoff enthaltenden Lösungen in successive Grün, Blau, Violett, Roth und Gelb bei Zusatz geringer Mengen rauchender Salpetersäure (Gmelin) oder Brom (Maly). Diese Reactionen habe ich sehr schön an den sämmtlichen blauen und grünen Lösungen der Eierfarbstoffe, mochten sich Spectralstreifen zeigen oder nicht, beobachtet, niemals aber an den mehr röthlichen Lösungen, selbst wenn die Spectralerscheinung eine vollkommene war. Daher enthalten letztere auch kein Bilirubin. Die Gallenreaction gehört also nur dem blauen und grünen Farbstoff an. Beobachtet wurde sie bei *Turdus musicus, pilaris* und *viscivorus*, *Sylvia phoenicurus*, *Casuar*, *Saxicola oenanthe*, *Sterna nigra*, *Larus canus*, *Scolopax gallinago* u. A.

Seitdem M. Jaffé[2]) die spectroskopischen Erscheinungen beim Farbenwechsel der Gmelin'schen Reaction beschrieben hat, hat die letztere eine ganz besondere Schärfe erlangt. In die zuvor streifenlose Lösung treten beim Uebergang in Violett zwei verwaschene Streifen (α und β) zu beiden Seiten von D auf, zu denen sich allmählig bei fortschreitenden Farbenänderung ein dritter γ gesellt, welcher noch einige Zeit bestehen bleibt, während α und β verschwinden. Dieselben Erscheinungen treten bei Maly's Reaction ein. Ich konnte

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 57, 95.
[2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 104, 401.

sie in diesen Reactionen mit denjenigen Lösungen des Eierfarbstoffs, welche an sich keine Streifen zeigten, sehr gut beobachten. Ist der Streifen gebende Farbstoff vorhanden, so lässt sich das Auftreten der Jaffé'schen Streifen α, β nicht beobachten, weil sie, wie der directe Vergleich zeigte, genau die Stelle der Streifen des Eierfarbstoff einnehmen. Der Streifen γ tritt allmählig hinzu, und dann werden die Eierstreifen schwächer, verschwinden aber nicht ganz.

Die gleiche Folge der Erscheinungen in der Gmelin'schen und Maly'schen Reaction, also ob Salpetersäure oder Brom den Gallenfarbstoffen zugesetzt wird, beweist, dass die in beiden Reactionen nach einander auftretenden Farben durch fortschreitende Oxydation entstehen. Wahrscheinlich treten dabei stets mehrere Farbstoffe gleichzeitig auf und ihr relatives schnell wechselndes Mengenverhältniss erzeugt den in jeder Phase herrschenden Farbenton. Daher lässt sich nicht leicht sagen, welchem der Farbstoffe die von Jaffé beobachteten Streifen α und β angehören, und ob letztere vielleicht nur so schwach und verschwommen sind, weil der Farbstoff, dem sie angehören, stets nur in geringer Menge vorhanden ist. Insofern dürfte vielleicht die Coïncidenz dieser Streifen mit denen des Eierfarbstoffs weitere Beachtung verdienen. Die sonst fertigen Eier nehmen ihre Färbung erst in der Kloake an, wohin Gallenergüsse stattfinden und wo sich eine wahrscheinlich Kalkalbuminatverbindung des Gallenfarbstoffs an der Oberfläche des Eies leicht bilden kann. Der neue streifengebende Farbstoff soll deshalb, sobald sich mir Gelegenheit bietet, im Darminhalt und der Galle solcher Vögel aufgesucht werden, die mit ihm gefärbte Eier legen.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

150. H. F. Wiebe: Die Ausdehnung der starren Elemente als Function des Atomgewichtes.

(Eingegangen am 25. März.)

Alle Gase enthalten in gleichen Raumtheilen, die gleichen physikalischen Bedingungen vorausgesetzt, gleichviel Molekeln, deshalb ist der Ausdehnungscoëfficient aller Gase gleich, denn ihre Ausdehnung besteht in einem Zuwachs an lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekel.

Bei den nicht im Gaszustande erforschbaren Elementen ist es bislang nicht gelungen, die Gesetzmässigkeit der Ausdehnung in derselben klaren Weise zur Anschauung zu bringen, man hat nicht mehr als allgemeine Gesichtspunkte aufstellen können. Die folgenden Betrachtungen scheinen mir geeignet, einiges Licht über diesen Punkt zu verbreiten.

Der Quotient aus der Dichte der starren Elemente, bezogen auf Wasser gleich 1, und ihrem resp. Atomgewicht bringt den Raum, welchen die Masse eines Atoms des betreffenden Elementes einnimmt, zur Darstellung.

Betrachten wir das Verhältniss dieses Quotienten zum Ausdehnungscoëfficienten der Elemente, so treten alsbald auffällige Beziehungen hervor.

Die I. Verticalreihe nachstehender Tabelle enthält das Symbol des Elementes, die II. dessen Dichte, die III. das Atomgewicht, die IV. den Ausdehnungscoëfficienten der Elemente in Hundertmillionstheilen bei 40° und endlich die V. Reihe das Verhältniss des letzteren zu dem Quotienten II./III.

I.	II.	III.	IV.	V.
Al	2.56	27.3	2313	247
Si	2.49	28.0	763	86
S	2.04	31.98	6413	1005
Fe	7.8	55.9	1188	85
Co	8.5	58.6	1236	85
Ni	8.8	58.6	1279	85
Cu	8.8	63.3	1684	121
Zn	7.15	64.9	2918	265
As	5.67	74.9	559	64
Se	4.6	78.0	3680	624
Ru	11.3	103.5	963	88
Rh	12.1	104.1	850	73
Pd	11.5	106.2	1176	109
Ag	10.5	107.66	1912	197
Cd	8.65	111.6	3069	396
Jn	7.42	113.4	4170	637
Sn	7.29	117.8	2234	361
Sb	6.7	122.0	1152	210
Te	6.25	128.0	1675	343
Os	21.4	198.6	657	61
Jr	21.15	196.7	700	65
Pt	21.15	196.7	899	84
Au	19.3	196.2	1443	147
Tl	11.86	203.6	3021	519
Pb	11.83	206.4	2924	510
Bi	9.82	210.0	1346	283

Die Bedeutung der Zahlen der letzten Verticalreihe ergiebt sich aus der Art ihrer Herleitung, sie repräsentiren die absolute Ausdehnung des Atoms, sie stellen den auf das Atomvolumen bezogenen Ausdehnungscoëfficienten der Elemente dar. Die Coefficienten der Elemente, die derselben natürlichen Familie angehören, zeigen oft einfache Verhältnisse, z. B.

$$As : Sb : Bi = 1 : 3 : 4 \text{ und}$$
$$Zn : Cd = 2 : 3.$$

Noch deutlicher tritt eine andere Beziehung hervor, wenn man nämlich die Werthe der Col. V. unter dem Gesichtspunkte des Lothar

Meyer'schen Gesetzes von der Periodicität der Eigenschaften der Elemente betrachtet. Die Werthe, graphisch dargestellt als Function des Atomgewichtes, scheinen eine ähnliche Curve zu geben wie die Atomvolume. Die Stellung der Glieder der natürlichen Familien auf der Curve ist eine analoge, Maxima geben S, Se und Te und höchst wahrscheinlich die Gruppe III., nämlich 1) Al, 2) fehlendes Element nach Zn (vielleicht Ga), 3) Jn, 4) Tl.

Die absolute Ausdehnung der Atome erweist sich also als eine periodische Function des Atomgewichtes.

Das vorliegende Material ist allerdings noch lückenhaft und auch die physikalische Beschaffenheit der Elemente bei der Bestimmung ihres Ausdehnungscoëfficienten nicht immer die gleiche gewesen, der aufgestellte Satz kann deshalb — so lange noch diese Mängel bestehen — auf absolute Sicherheit keinen Anspruch erheben, immerhin aber ermöglichen die demselben zu Grunde liegenden Zahlen, als Constante eingeführt, die Aufstellung einer allgemeinen Function für die Ausdehnung der starren Elemente.

Berlin, im März 1878.

---

151. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Die in der letzten Mittheilung [1]) für das Pararosanilin aufgestellte Constitutionsformel

$$NH_2 . C_6H_3 \equiv C = (C_6H_4 . NH_2)_2$$

war vorzüglich auf die Existenz und glatte Bildungsweise des von Hemilian [2]) beschriebenen Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{14}$ (Diphenylphenylenmethan) basirt, dessen directe Ueberführung in Rosanilin jedoch erst als der entscheidende Beweis für die Richtigkeit unserer Ansicht gelten konnte.

Wir haben seitdem die Versuche von Hrn. Hemilian mit grösseren Mengen Materials wiederholt und seine Angaben nur zum Theil bestätigt gefunden. Die Zersetzung des Triphenylmethanchlorids, welches aus Triphenylcarbinol und überschüssigem PCl_5 dargestellt und entweder nach der Vorschrift von Hemilian oder besser durch einmaliges Umkrystallisiren aus trocknem Ligroin von den Phosphorverbindungen getrennt wurde, ist keineswegs ein glatter Process; dieselbe erfolgt erst bei einer über 250° liegenden Temperatur. Unter

---

[1]) Diese Berichte XI, 199.

[2]) Ibid. VII, 1208.

starker Salzsäureentwicklung destillirt den Angaben von Hemilian entsprechend, ein fast farbloses, in der Vorlage erstarrendes Oel und in der Retorte bleibt eine beträchtliche Menge nicht flüchtiger, verkohlender Substanzen.

Das Destillat ist kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge von Triphenylmethan und einem Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$. Die Trennung beider Körper gelingt am Besten durch Auskochen der gepulverten Masse mit kleinen Mengen Alkohols, wobei das Triphenylmethan leicht und vollständig in Lösung geht; durch schliessliches mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus viel Alkohol wird die Verbindung $C_{19}H_{14}$ in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 145—146° erhalten. (Gef. C 94.05; H 5.96; Ber. C 94.2; H 5.8.) Das von Hemilian beschriebene, bei 138° schmelzende Produkt ist wahrscheinlich ein Gemenge derselben mit Triphenylmethan, dessen Entfernung durch Umkrystallisiren aus Eisessig schwer gelingt.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff zeigt den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des kürzlich von Hemilian aus Fluorenalkohol dargestellten Diphenylenphenylmethans und ist höchst wahrscheinlich mit demselben identisch.

Beide Körper liefern bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure und nachfolgender Amidirung mit Zinkstaub und Eisessig kein Leucanilin. Obschon diese negativen Resultate wenig geeignet sind, neue Gesichtspunkte für die Discussion der Rosanilinformel zu gewinnen, so sehen wir uns doch zu dieser Mittheilung veranlasst, da damit die wesentlichste Stütze für unsere Phenylenformel gefallen ist und zugleich die Constitution des Pararosanilins, obschon die Structur seiner Leucoverbindung mit hinreichender Schärfe erkannt ist, wieder als eine offene Frage betrachtet werden muss.

---

152. Wilh. Ehrhardt und Emil Fischer: Ueber die Aethylderivate des Phenylhydrazins.

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

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 28. März.)

Das Phenylhydrazin liefert bei der Behandlung mit Bromäthyl, wie der Eine von uns bereits mitgetheilt,[2]) neben einem Ammoniumkörper $C_6H_5 . N_2H_2(C_2H_5)_2 Br$ ein complicirtes Gemenge von flüchtigen Basen, deren Isolirung lange vergebens versucht wurde. Wir haben jetzt eine Trennungsmethode für einige dieser Produkte gefunden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der verschieden

[1]) Diese Berichte XI, 202.
[2]) Ebendaselbst IX, 885.

substituirten Hydrazine gegen Oxydationsmittel, speciell gegen Quecksilberoxyd beruht. Die primären Basen werden durch dieses Agens unter Stickstoffentwicklung vollständig zersetzt. Die unsymmetrischen secundären liefern die indiferente Tetrazonverbindungen,[1]) während die symmetrischen secundären Basen in Azokörper umgewandelt werden und die tertiären unverändert bleiben.

Zur Isolirung der verschiedenen Produkte diente beim Phenylhydrazin folgendes Verfahren.

Das durch gelindes Erwärmen von gleichen Molekülen Basis und Bromäthyl erhaltene krystallisirte Gemenge von bromwasserstoffsauren Salzen wird in Wasser gelöst, mit Alkalien zersetzt und die abgeschiedenen Basen mit Aether extrahirt. Der beim Verdampfen des letzteren bleibende Rückstand wird zur Entfernung des unveränderten Phenylhydrazins mit conc. Salzsäure versetzt. Das Filtrat enthält die ganze Menge der äthylirten Basen, welche nach Zusatz von Alkalien wieder mit Aether extrahirt und in dieser Lösung direct mit einem Ueberschuss von gelbem Quecksilberoxid behandelt werden. Da der grösste Theil des Phenylhydrazins vorher entfernt ist, so verläuft die Oxydation ruhig und fast ohne Gasentwicklung. Nachdem die von den Quecksilberverbindungen abfiltrirte, dunkelbraune Lösung zur Entfernung aller basischen Produkte mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt ist, wobei neben einer geringen Menge von Anilin und Monoäthylanilin hauptsächlich eine noch nicht näher untersuchte tertiäre Hydrazinbase extrahirt wird, bleibt beim Verdampfen des Aethers ein dunkelgefärbter, öliger Rückstand, der nach einiger Zeit theilweise krystallinisch erstarrt.

Der feste Körper, welcher durch Abgiessen der Mutterlauge und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein weiss erhalten wird, hat die Formel $C_{16}H_{20}N_4$ (Gef. C 71.63; H 7.81; N 20.6; Ber. C 71.64; H 7.46; N 20.9) und ist die dem ausführlicher beschriebenen Dimethyldiphenyltetrazon entsprechende Aethylverbindung. Das nicht krystallisirende, ölige Produkt wurde zur weiteren Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein hellgelbes, intensiv nach Cyanphenyl riechendes Oel übergeht, welches zum grössten Theil aus dem seit längerer Zeit vergeblich gesuchten Azophenyläthyl $C_6H_5N = N . C_2H_5$, einfachsten Repräsentanten der von den HH. V. Meyer und G. Ambühl[2]) entdeckten gemischten Azverbindungen besteht.

Wir haben zwar die Substanz bei der uns zur Verfügung stehenden, hauptsächlich durch die schlechte Ausbeute bedingten geringen Menge nicht vollständig von den durch Zersetzung des Tetrazons bei

[1]) E. Fischer, Liebig's Annal. 190, 166.
[2]) Diese Berichte VIII, 751.

der Destillation gleichzeitig entstehenden Kohlenwasserstoffen und isonitrilartigen Verbindungen trennen können, da dieselbe nicht krystallisirt und durch fractionirte Destillation schwer zu reinigen ist; indessen lässt ihr Verhalten keinen Zweifel an der Richtigkeit obiger Constitutionsformel.

Die Verbindung ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig; gegen verdünnte Säuren verhält sie sich indifferent; von conc. Salzsäure wird sie in der Kälte leicht und ohne Veränderung gelöst, beim Erhitzen dagegen vollständig zersetzt. Mit Jod verbindet sie sich ausserordentlich leicht; versetzt man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer ausreichenden Menge des Azokörpers, so wird dieselbe sofort entfärbt und es scheidet sich eine Verbindung beider Substanzen als schweres, dunkles, nicht krystallisirendes Oel ab.

Von Fehling'scher Lösung wird dieselbe auch in der Siedehitze nicht verändert, dagegen durch Reductionsmittel, Zinkstaub und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung glatt in eine Hydrazinbase, unzweifelhaft von der Formel $C_6H_5 . NH—NH . C_2H_5$ verwandelt; letztere destillirt unzersetzt, reducirt Feling'sche Lösung in gelinder Wärme, bildet sehr leicht lösliche Salze und wird durch Quecksilberoxyd glatt in den Azokörper zurückverwandelt.

---

153. W. Koenigs: Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Bei Fortsetzung meiner Untersuchung über das Verhalten von Sulfinsäuren gegen Diazoverbindungen [1]), glaubte ich die Isolirung von schwieriger rein darzustellenden Diazoverbindungen, wie z. B. von Diazophenolen, umgehen zu können durch Zusatz der Sulfinsäuren zu der wässerigen Lösung der betreffenden Amidosalze und nachherige Behandlung des Gemisches mit salpetriger Säure. Ich beobachtete indessen, dass die salpetrige Säure auch auf Sulfinsäuren einwirkt und zwar schon in der Kälte. Beim Durchsehen der einschlägigen Literatur fand ich eine Notiz von Otto und von Gruber [2]), derzufolge aus der Toluolsulfinsäure durch Einwirkung von N_2O_3 in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei gelindem Erwärmen ein schön krystallisirter Körper entsteht von der Formel $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$. Denselben Körper hatten die genannten Forscher zuerst, wenn auch in geringerer Menge, durch Behandlung der Sulfinsäure mit rauchender Salpetersäure erhalten; sie nennen ihn Diazotrisulfotoluolhydrür ohne

---

[1]) Diese Ber. X, 1531.

[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 145, S. 19.

sich indessen über seine Constitution aussprechen zu wollen. Sie theilen weiter mit, dass sie beim Einleiten von N_2O_3 in kalt gehaltene wässerige oder alkoholische Lösungen von Toluolsulfinsäure die Entstehung intermediärer krystallisirter Produkte beobachteten, deren Zusammensetzung sie bei verschiedenen Darstellungen verschieden fanden. Zu noch anderen Produkten endlich schien die Einwirkung von N_2O_3 auf ätherische Lösungen zu führen. Schon etwas früher waren Otto und Oestrop[1]) durch Behandlung der Benzolsulfinsäure mit rauchender Salpetersäure zu einem dem Diazotrisulfotoluolhydrür ähnlichen und homologen Körper $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$ gelangt.

Die im Vorigen angedeutete Mannigfaltigkeit der unter verschiedenen Versuchsbedingungen entstehenden Produkte liess es rathsam erscheinen mit bekannten relativen Mengen von salpetriger Säure und Sulfinsäure zu arbeiten. Es wurden zwei Moleküle lufttrockner Benzolsulfinsäure in verdünnter Natronlauge gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von einem Molekül $NaNO_2$ versetzt. Der Gehalt der Lösung an salpetrigsaurem Natron war vorher durch Titration bestimmt worden. Das Gemisch der beiden Lösungen blieb vollkommen klar, auf Zusatz von HCl oder H_2SO_4 fiel indessen ein weisser, flockiger Niederschlag. Nach Abfiltriren der Flüssigkeit wurde derselbe nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst, von sehr wenig Ungelöstem getrennt, mit verdünnter H_2SO_4 gefällt, auf's Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, in heissem Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden schöne, weisse, gestreifte Krystalle erhalten, welche dem äusseren Ansehen nach an Salpeterkrystalle erinnern. Die Analyse führte zu Zahlen, welche der Formel

$$C_{12}H_{11}NS_2O_5 = (C_6H_5SO_2)_2HNO$$

am nächsten kommen. Die Analyse II bezieht sich auf eine zweite Darstellung. Der Stickstoff-Gehalt wurde nach der Dumas'schen Methode ermittelt.

	Berechnet	Gefunden	
C	46.0 pCt.	46.5	— pCt.
H	3.5 -	3.3	— -
N	4.5 -	4.5	4.8 -
S	20.4 -	20.7	— -
O	25.6 -		
	100.0 pCt.		

Der Körper ist kaum löslich in kaltem Wasser, in CS_2 und in Ligroïn; er löst sich in Alkohol und in Aether, ist in Chloroform und Benzol schwerer löslich. Auch in heissem Eisessig löst er sich und fällt daraus durch Wasser. Er schmilzt unscharf unter vorheriger

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 141, S. 365.

Erweichung und schliesslicher schwacher Gasentwicklung; bei 109° ist er vollständig geschmolzen. Bei längerem Aufbewahren oder auch beim Erwärmen im Reagensrohr gegen 100° entwickeln sich rothe Dämpfe. Auf dem Platinblech brennt er unter sehr schwacher Verpuffung ab. Er löst sich in Alkalien, kohlensauren Alkalien, Barytwasser und fällt durch Säuren unverändert aus; ist in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Fehling'sche Lösung wird durch die alkalische Lösung des Körpers nicht reducirt. Ebensowenig zeigt er die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure.

Die Verbindung verhält sich wie ein gemischtes Säureanhydrid von salpetriger Säure und von Sulfinsäure. In diese Componenten zerfällt sie unter Wasseraufnahme sowohl beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren als auch durch Zusatz von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur; aus der alkalischen Lösung regenerirt eine stärkere Säure die ursprüngliche Verbindung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix} \boxed{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O} N \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix} \Big\rangle N \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + H_2O.$$

Mit Wasser und salzsaurem Anilin gekocht gab der Körper Phenol, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben durch Geruch, Eisenchlorid-Reaction und Schmelzpunkt des Tribromphenols identificirt wurde. Wird der Körper mit einer zur Lösung nicht völlig hinreichenden Menge verdünnter Kalilauge oder Barytlösung geschüttelt und das Filtrat in der Kälte mit salzsaurem Anilin versetzt, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und es scheiden sich gelbe Flocken ab von Diazoamidobenzol und benzolsulfinsaurem Diazobenzol [1]). Letzteres wurde am Schmelzpunkt 75° erkannt, ersteres in der Ueberführung in Amidoazobenzol; endlich gab das Gemisch beider in alkoholischer Lösung mit Eisessig und Zinkstaub reducirt und mit Wasser versetzt die weissen Flocken des $C_6H_5NH.NH.SO_2.C_6H_5$ und die wässerige Lösung reducirte Fehling'sche Lösung (Phenylhydrazin).

Mit englischer Schwefelsäure (1—2 Theilen) einige Zeit auf 80—90° erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, liefert die Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2HNO$, ohne Gasentwicklung ein in Wasser leicht lösliches, in Aether unlösliches Produkt, welches Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Versetzt man die wässerige Lösung desselben, aus welcher die Hauptmenge der H_2SO_4 durch Barythydrat entfernt wurde, mit einer Lösung von reinem schwefelsauren Diazobenzol und giesst das Gemisch beider in verdünnte Sodalösung, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und es bildet sich ein in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien

[1]) Diese Ber. X, S. 1581.

unlösliches Oel, welches mit Wasserdämpfen überdestillirt an Geruch, Verpuffung und Reduction zu Anilin als Diazobenzolimid erkannt wurde. Letztere Reactionen zeigen nach E. Fischer[1]) die primären Hydrazinderivate und die Hydroxylaminsalze. Da die Entstehung ersterer im vorliegenden Falle höchst unwahrscheinlich ist, so scheint sich bei Zersetzung der Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2HNO$ mit conc. H_2SO_4 Hydroxylaminsalz zu bilden, dessen Isolirung indessen mir bisher noch nicht gelungen ist, und demnach der Körper Dibenzsulfhydroxamsäure zu sein.. Versuche, den Körper $(C_6H_5SO_2)_2HNO$ aus Hydroxylamin und Benzolsulfochlorid zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen.

Als die Verbindung in alkoholischer Lösung weiter mit salpetriger Säure unter gelindem Erwärmen behandelt, das Produkt in verdünnte wässerige Kalilauge gegossen und der entstandene Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde, so entstand statt des erwarteten Produkts von Otto und Ostrop $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$ ein in Alkalien unlöslicher Körper $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5SO_2)_3NO$ vom Schmelzpunkt 98°. Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_6H_5SO_2)_3NO$	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$
C	48.05	— pCt.	47.7	47.8 pCt.
H	3.5	— -	3.3	3.5 -
N	3.3	3.1 -	3.1	6.2 -
S	20.6	— -	21.2	21.2 -
O	—	— -	24.7	21.2 -
			100.0	99.9 pCt.

Zu einem ähnlichen Körper scheint Zuckschwerdt[2]) durch Oxydation des äthylsulfinsauren Zinks mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. gelangt zu sein. Er erhielt so eine Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_7$ vom Schmelzpunkt 81°, welche er Trisulfonäthyl-Stickoxyd nennt und auffasst als

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N = O.$$

Ob diese Auffassung für den vorliegenden aromatischen Körper zutrifft, habe ich vor der Hand noch nicht entscheiden können.

Die beiden von mir erhaltenen Verbindungen erinnern sowohl ihrer Zusammensetzung wie auch wohl ihrer Entstehung nach an zwei von Fremy und von Claus[3]) beschriebene Salze:

Disulfhydroxyazosaures Kali	$H.O.N(SO_3K)_2$	$H.O.N(SO_2C_6H_5)_2$
Trisulfoxyazosaures Kali	$ON(SO_3K)_3$	$ON(SO_2C_6H_5)_3$

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 190, S. 94.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 174, S. 308.
[3]) Ann. Chem. u. Pharm. 158, S. 75 u. 194.

und vielleicht werden die von Otto und von Gruber beobachteten Produkte anderen Gliedern der von Fremy und von Claus studirten Gruppe der Schwefelstickstoffkörper an die Seite zu stellen sein. So hat denn die Analogie zwischen schwefliger Säure und Sulfinsäuren, auf welche Kolbe schon vor langer Zeit aufmerksam machte, durch das analoge Verhalten gegen Diazoverbindungen und gegen salpetrige Säure weitere Bestätigung gefunden.

Mit dem Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfinsäuren unter verschiedenen Bedingungen bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

---

154. Iwan Kamenski: Ueber die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

I.

Da über das Verhalten der Guanidinsalze gegen Halogene bisher noch nichts bekannt geworden, scheint mir die Mittheilung einiger in dieser Richtung angestellter, allerdings noch wesentlicher Ergänzungen bedürftiger Versuche nicht ohne Interesse.

Brom wirkt auf Guanidincarbonat in wässeriger Lösung lebhaft ein; anfangs verschwindet die Farbe des Broms sehr rasch, bei weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann roth, und scheidet endlich — bei Anwendung von mindestens 3 Molekülen Brom auf 1 Mol. Guanidincarbonat, — ein röthlich-braunes Oel aus. Dieses erstarrt, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, zu grossen, rothen, wohl ausgebildeten Prismen, die, in der Mutterlauge einige Zeit beständig, nach dem Entfernen derselben und Trocknen, rasch Brom abdunsten und dabei schliesslich ein weisses, in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Guanidinbromhydrat übereinstimmendes Salz hinterlassen. Diese Eigenschaften gestatten keine genauen Analysen des Körpers; der Bromgehalt frisch dargestellter, rasch getrockneter Substanzen ergab sich stets zu hoch im Vergleich zu der muthmasslichen Zusammensetzung des Körpers als eines Dibromids des Guanidinbromhydrats $CN_3H_5 . BrH + Br_2$.

Ein analoges Chloradditionsprodukt konnte bis jetzt nicht gewonnen werden, wohl aber eine entsprechende Jodverbindung. Bei der Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf Guanidincarbonat erhält man, namentlich bei längerem Stehen an der Luft, einen prismatisch, mit der Farbe des Jods krystallisirenden, ziemlich beständigen Körper, dessen Analyse (Gef. 54.03 pCt. Jod anstatt 54.04 pCt.) keinen Zweifel an seiner Zusammensetzung $CN_3H_5, HI + I_2$ lässt.

Ueber Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung eines anderen gebromten Guanidinderivates, welches sich durch relative Beständigkeit von dem Polybromid unterscheidet, sei in Kürze Folgendes erwähnt.

Sein Auftreten wurde gelegentlich beobachtet, als Guanidincarbonat (1 Mol.) mit 1 Molekül Brom versetzt und die so resultirende gelbe Lösung einige Zeit sich selbst überlassen wurde; alsdann schieden sich kleine Krystalle von gelber Farbe aus, die, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, durch längeres Auswaschen leicht von anhaftendem Guanidensalz befreit werden konnten. In etwas grösserer Menge — bis zu 5 pCt. des angewandten Carbonats — gewinnt man den Körper durch Zusatz von Brom zu trocknem Guanidincarbonat und nachheriges Versetzen mit Wasser, wobei sich nach einigem Stehen die Verbindung als gelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Die Eigenschaften dieses Produktes sind folgende. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Es ist brombaltig, scheidet aber auf Zusatz von Silbernitrat in der Kälte kein Bromsilber ab. Beim Erhitzen im Capillarrohr vepufft es bei einer wenige Grade über 100° liegender Temperatur. Die Analysen der mit Wasser gut ausgewaschenen Substanz scheinen, mit Ausnahme des stets zu niedrig gefundenen Wasserstoffs, auf die Formel CN_3H_4Br — eines monogebromten Guanidins hinzudeuten.

Gleichfalls ist es mir gelungen, ein analoges Chlorderivat darzustellen, welches dieselbe Krystallform zeigt, bei 147° verpufft, heller gelb gefärbt und im Wesentlichen beständiger ist wie die gebromte Verbindung. Der Chlorgehalt dieses Produktes (gefunden 37.94 pCt. statt 37.97 pCt.) stimmt mit demjenigen eines Monchlorguanidins CN_3H_4Cl überein.

Ich beabsichtige das Verhalten des Guanidins und einiger Salze desselben gegen Halogene näher zu untersuchen und hoffe die Resultate meiner Arbeit in einer späteren Abhandlung der Gesellschaft mittheilen zu können.

Bonn, den 26. März 1878.

---

155. L. Claisen und J. Shadwell: Ueberführung des Acetylcyanids in die zugehörige Ketonsäure $C_3H_4O_3$.

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher sich Benzoylcyanid unter dem Einflusse concentrirter Salzsäure in Salmiak und die zugehörige Ketonsäure $C_8H_6O_3$ spaltet, schien es von Interesse, auch das Verhalten anderer Säurecyanide gegen Salzsäure kennen zu lernen. Unter

diesen musste sich die Aufmerksamkeit zunächst dem Acetylcyanid zuwenden, insofern ein Vergleich der daraus resultirenden Ketonsäure $CH_3.CO.COOH$ mit der Brenztraubensäure sicheren Aufschluss über die Constitution jener zu liefern versprach. Da nun auch von anderer Seite [1]) Versuche zur Synthese dieser Säure in Aussicht gestellt worden sind, halten wir eine kurze Mittheilung der bis jetzt gewonnenen Resultate für zweckmässig.

Versetzt man durch Eiswasser sorgfältig abgekühltes Cyanacetyl mit der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge höchstconcentrirter Salzsäure, so erstarrt die Mischung nach wenigen Minuten zu einer festen krystallinischen Masse. Der so in nahezu quantitativer Menge entstehende Körper enthält, den Analysen zufolge, die Elemente von Cyanacetyl plus Wasser, entspricht also in seiner empirischen Zusammensetzung $C_3H_5O_2N$, dem Amid der Brenztraubensäure. Bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet er sich in Salmiak und eine Säure, die den Analysen gemäss, nach der Formel $C_3H_4O_3$ zusammengesetzt ist und demnach zweifellos die gesuchte Ketonsäure, die Acetylameisensäure $CH_3.CO.COOH$ repräsentirt. Dieselbe siedet wesentlich bei 155—165°, hat das hohe spec. Gewicht von 1.2415 und liefert bei Behandeln mit Silbercarbonat ein in breiten Blättern krystallisirendes, nach der Formel $C_3H_3O_3.Ag$ zusammengesetztes Silbersalz. Zusatz von Barytwasser im Ueberschusse bewirkt die Ausscheidung eines kaum löslichen basischen Bariumsalzes, aus welchem sich nach dem von Finckh angegebenen Verfahren [1]) leicht Uvitinsäure gewinnen lässt. Diese Thatsachen machen die Identität unserer Acetylameisensäure mit Brenztraubensäure allerdings wahrscheinlich; ein endgültiges Urtheil darüber glauben wir uns indessen erst nach völligem Abschluss der vergleichenden Untersuchung, nach weiterem eingehenden Studium der physikalischen Eigenschaften, der Salze und der Umsetzungsprodukte unserer Säure gestatten zu dürfen.

Das Endresultat dieser Untersuchung hoffen wir bald in einer ausführlicheren Mittheilung der Gesellschaft vorlegen zu können [3]).

---

[1]) Vgl. V. v. Richter, diese Berichte X, 679.

[2]) Liebig's Ann. 122, 182.

[3]) Wesentlich nach zwei Richtungen sollen diese Untersuchungen über organische Säurecyanide noch ergänzt werden, einmal durch Wiederaufnahme der schon von Barbaglia und Ossikovszki angestrebten Synthese der Mesoxalsäure aus Aetheroxyalsäurechlorid (vgl. diese Berichte V, 667) und weiterhin durch die Ueberführung der Nitrobenzoësäuren in die zugehörigen Nitroketonsäuren. Bereits ist es Hrn. Richardson gelungen, das Metanitrobenzoylchlorid in das entsprechende Cyanid und dieses durch Behandeln mit Salzsäure in Metanitrophenylglyoxylsäure umzuwandeln. Eine mit letztgenannter im Wesentlichen übereinstimmende Säure konnte auch durch directes Nitriren der Phenylglyoxylsäure mit Salpeterschwefelsäure gewonnen werden. Claisen.

156. Hermann W. Vogel: Ueber die Wandlung der Spectren verschiedener Farbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. März 1878 vom Verfasser.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Absorptionsstreifen eines und desselben Körpers, wenn er in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst ist, nicht immer dieselbe Lage haben. Kundt stellte das Gesetz auf, dass die Absorptionsstreifen um so weiter nach Roth hin liegen, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist und dieses Gesetz bewährt sich in der That für sehr viele Fälle. Dagegen sind aber auch Beispiele bekannt, dass mit der Veränderung des Lösungsmittels die Absorptionsstreifen nicht nach Roth oder Violett hin rücken, sondern der ganze Charakter des Spectrums ein total anderer wird, ohne dass eine chemische Wirkung der Lösungsmittel auf den gelösten Körper erfolgt.

So ist es bekannt, dass Purpurin in Alkohol gelöst zwei ausgezeichnete Absorptionsstreifen auf *F* und *bE* giebt; in wässerigen Lösungen sieht man diese beiden Streifen nicht, so dass also eine totale Veränderung des Charakters des Spectrums vorliegt. Aehnliche Beispiele bieten Brasilin und Haematoxylin, die den ihnen eigenen Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E* nur in wässeriger, nicht aber in ätherischer Lösung zeigen.

Diese Fälle der Aenderung des Charakters des Absorptionsspectrums sind jedenfalls viel häufiger, als man vermuthet, sie sind vielleicht der Mehrzahl der absorbirenden Körper eigen und sie verdienen wohl ein um so sorgfältigeres Studium, als sie die Erkennung der Körper durch Absorptionsspectralanalyse sehr wesentlich beeinflussen und den Unkundigen täuschen. So sei beispielsweise das Fuchsin erwähnt. Lässt man einen Tropfen alkoholische Fuchsinlösung auf einer Glastafel eindunsten, so bekommt man eine äusserst dünne Fuchsinschicht, die im durchfallenden Licht schön roth erscheint, aber statt des bekannten Absorptionsstreifens zwischen *D* und *E*, den man gewöhnlich als Fuchsinstreif hinstellt, einen nach beiden Seiten verwaschenen Streifen zwischen *F* und *E* zeigt. Mit Fuchsin gefärbtes Papier zeigt den allbekannten Fuchsinstreifen in durchfallendem Licht ebenfalls nicht, ebenso wenig im reflectirten Licht. Man braucht aber nur das Papier mit ein wenig Alkohol zu schütteln, um sofort das Fuchsin an seinem Absorptionsstreif in der Lösung zu erkennen.

Mit Fuchsin gefärbte Wolle liefert im reflectirten Licht den bekannten Absorptionsstreif im Sonnenlicht nur, wenn dieselbe stark gefärbt ist.

Ein wohl auch hierher gehöriges, bereits bekanntes Beispiel bildet das Chlorophyll. Die frische alkoholische Lösung desselben giebt bekanntlich zwischen *F* und *B* vier leicht sichtbare Absorptionsstreifen,

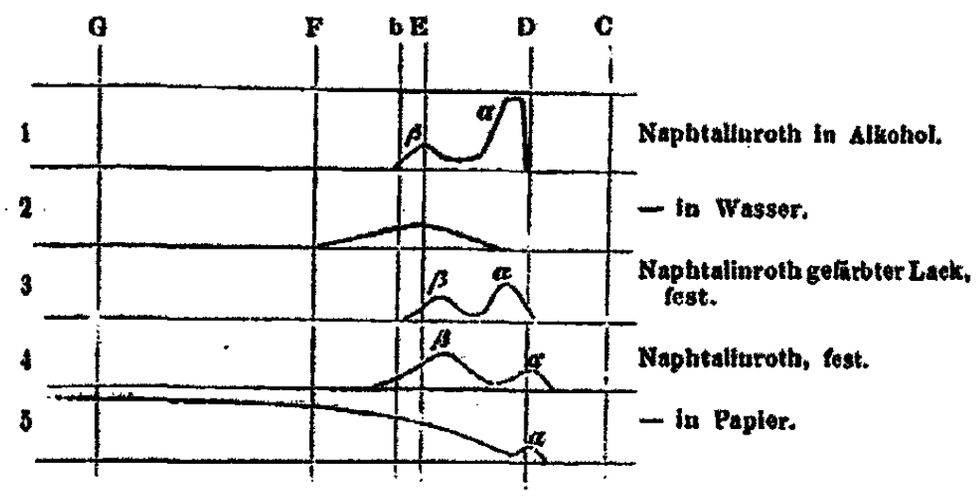
den intensivsten zwischen *C* und *B*. Untersucht man aber ein frisches Blatt spectroskopisch, indem man Sonnenlicht hindurch scheinen lässt, so erkennt man von den vier Streifen nur einen, nämlich den intensivsten.

Es ist somit nichts irrthümlicher, als die vielfach gehegte Voraussetzung, dass die charakteristischen Absorptionsstreifen der Farbstoffe unter allen Umständen auftreten müssen.

Wir bedürfen, um dieselben charakteristisch hervortreten zu lassen auch in der organischen Chemie gleichsam der Ausschliessung mit gewissen Lösungsmitteln.

Neuerdings untersuchte ich das Naphtalinroth. Dieses liefert unter verschiedenen Umständen ganz verschiedene Absorptionsspectren.

Bekannt ist das Spectrum der alkoholischen Lösung, die sich durch ihre brillante ziegelrothe Fluorescenz auszeichnet. Diese liefert bei hinreichender Verdünnung einen höchst intensiven Streif α, dicht bei *D* scharf einsetzend und sich bis $D\frac{1}{2}E$ in rascher Abnahme seiner Intensität erstreckend und durch einen leichten Halbschatten in den zweiten viel schwächeren Streifen β übergehend, welcher auf *b E* liegt (Curve 1) [1]).



Ganz anders verhält sich eine im durchfallenden Lichte gleich stark gefärbt erscheinende, wässerige Lösung. Dieselbe zeigt keine Spur von Fluorescenz und keine Spur der Streifen α und β (Curve 1). Statt dessen zeigt sich ein breiter, verschwommener Schatten zwischen

[1]) Die Art der Darstellung der Absorptionsspectren in Curven ist bereits in diesen Berichten 1875, Seite 1248 erläutert. Ich halte trotz einiger Einwände an dieser Darstellungsweise fest; sie ist mindestens ebenso leicht zu verstehen, als in Licht und Schatten gefertigte Bilder des Spectrums, aber dabei bedeutend leichter auszuführen und durch den Holzschnitt wiederzugeben als schattirte Spectrumzeichnungen, die, selbst bei den tadellosesten Vorlagen, unter den Händen des Holzschneiders oder Druckers oft ganz ihren Character verlieren und unwahr werden.

In meinem Handbuche der praktischen Spectralanalyse (Nördlingen bei Beck Seite 273) habe ich auf Grund eigner Beobachtung an einem nicht ganz reinem Präparat nur einen Absorptionsstreif α des Naphtalinroths verzeichnet. Den bei den vorliegenden Versuchen benutzten Farbstoff verdanke ich Hrn. Dr. Martius.

F und *D* (Curve 2). In Amylalkohol, Chloroform und in Mastixlack gelöst, giebt Naphtalinroth bei gleicher Intensität der Färbung dieselbe Fluorescenz und dasselbe Absorptionsspectrum wie in Alkohol, nur erscheint der Streif α ein wenig näher der *D*-Linie, entsprechend dem stärkeren Brechungsvermögen der Lösungsmittel. Ganz verschieden davon erscheint aber das Spectrum des mit Naphtalinroth gefärbten festen Lacks. Dasselbe erinnert eher an das Spectrum des Carmins als an das der alkoholischen Lösung Curve 1. Der Streif α erscheint auffallend schwächer als in Curve 1 und nach rechts hin verschwommen, so dass er ein wenig über die *D*-Linie hinausgreift, β erscheint dagegen relativ stärker (Curve 3). Fluorescenz zeigt der feste Lack nicht. Wieder ein anderes Spectrum liefert das feste Naphtalinroth, wenn man einen Tropfen der alkoholischen Lösung desselben auf einem Glase eindunsten lässt, so dass sich eine feine Schicht bildet. Das Spectrum erinnert noch an das letzterwähnte, β aber erscheint jetzt stärker als α und letzteres ist sehr merklich nach Roth hin gerückt (siehe Curve 4).

Mit Naphtalinroth gefärbte Gelatinhäutchen verhielten sich sehr ähnlich dem festen Farbstoff (siehe Curve 4), nur zeigten sie nicht dessen goldglänzende Oberflächenfarbe. Eine Fluorescenz trat auch hier nicht auf. Papier und Wolle die mit Naphtalinroth gefärbt waren, zeigten den Streifen α des festen Naphtalinroths (Curve 4) im reflectirten wie durchfallendem Licht ziemlich deutlich, von dem Streifen β aber nichts, statt dessen trat ein nach Blau hin steigende, einseitige Gesammtabsorption des Spectrums auf (Curve 5).

Untersuchungen mit anderen Farbstoffen in gleicher Richtung sind im Gange.

Berlin, im März 1878.

---

157. Peter Griess: Ueber Metadiamidobenzol als Reagens auf salpetrige Säure.

(Eingegangen am 26. März.)

Gelegentlich meiner Beschreibung der gewöhnlichen (1 : 3.5) Diamidobenzoësäure [1]) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass diese Säure als ein sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden könne, indem dadurch selbst sehr verdünnte Lösungen der letzteren noch intensiv gelb gefärbt werden. Ich fand, dass sich auf diese Weise die salpetrige Säure noch nachweisen lässt, wenn sie sich in einer fünfmillionenfachen Verdünnung befindet und ich gründete hierauf auch eine Methode, um dieselbe quantitativ im Wasser zu be-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. CLIV, 333.

stimmen. Trotz der mancherlei Vorzüge, welche ich für diese Methode geltend machte, ist sie doch, meines Wissens wenigstens, nur selten auch von anderen Chemikern bei der Wasseranalyse angewendet worden, und es scheint mir fast, als ob dieses dem Umstande zuzuschreiben sei, dass die Diamidobenzoësäure als eine einigermassen mühsam zu erhaltende Verbindung angesehen wird. Diesen Uebelstand berücksichtigend, schien es mir sehr wahrscheinlich, dass sich diese Säure für den in Rede stehenden Zweck durch das ihr in einem gewissen Sinne so nahe verwandte, aber viel leichter zugängliche, ja, wohl immer käuflich zu habende Metadiamidobenzol (Schmelzpkt. 63°) ersetzen lassen müsse. Es ist dieses in der That nun auch der Fall, und es bietet das Metadiamidobenzol noch den weiteren Vorzug dar, dass seine Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure doppelt so gross ist, als diejenige der Diamidobenzoësäure, da man vermittelst desselben noch 1 Theil salpetrige Säure in 10 Mill. Theilen Wasser, also $\frac{1}{10}$ Mgr. im Liter, und weniger durch die nach kurzer Zeit eintretende Gelbfärbung, deutlich erkennen kann. Am besten kommt das Metadiamidobenzol, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Verwendung. Selbstverständlich ist es erforderlich, dass eine solche Lösung vollkommen farblos sei, was sich sehr leicht durch Behandlung derselben mit etwas Thierkohle erreichen lässt. Die so entfärbte Lösung kann man dann in einem verschlossenen Gefässe monatelang zum Gebrauche aufbewahren, ohne dass sie dabei merklich dunkler wird.

Handelt es sich darum, die salpetrige Säure vermittelst des Metadiamidobenzols quantitativ im Wasser zu bestimmen, so verfährt man genau ebenso wie bei Anwendung von Diamidobenzoësäure und wie sich in der angeführten Abhandlung ausführlich beschrieben findet.

Nach Schönbein [1]) soll die salpetrige Säure (als salpetrigsaures Ammoniak) in manchen thierischen Flüssigkeiten, wie z. B. im Nasenschleim und Speichel enthalten sein, was er daraus schloss, dass dieselben den angesäuerten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen vermögen. Wie Gorup-Besanez angiebt (Lehrb. der physiol. Chemie S. 89) ist jedoch diese Reaction, wenigstens bezüglich des Speichels, von Meissner anders gedeutet und auf Wasserstoffhyperoxyd bezogen worden, welches bekanntlich ebenfalls den Jodkaliumstärkekleister zu bläuen vermag. Die Gründe, welche Meissner hierzu veranlassten, sind mir leider nicht bekannt geworden, da ich seine betreffende Originalabhandlung [2]) nicht zur Einsicht bekommen konnte. Welcher Art dieselben aber immer auch sein mögen, so können sie doch in keinem Falle stichhaltig sein, was sich aus der von mir beobachteten Thatsache ergiebt, dass der Speichel auch dem Diamidobenzol

[1]) Jahresber. über die Fortschr. der Chemie 1862, 98.
[2]) Ber. über die Fortschr. der Anat. und Physiol. im Jahre 1862, S. 258.

gegenüber die Reaction der salpetrigen Säure zeigt, obwohl dieses Reagens, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, durch Wasserstoffhyperoxyd, wenigstens in sehr verdünnten Lösungen, durchaus nicht verändert wird.

Natürlich lässt sich die salpetrige Säure in derselben Weise wie im Wasser auch quantitativ im Speichel bestimmen. Um dabei genaue Resultate zu erhalten, ist es nöthig, den Speichel vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure zu versetzen, dann mit beiläufig dem fünffachen Volumen Wasser zu vermischen und nachher zu filtriren, um ihn vollständig klar zu erhalten. Wollte man denselben unverdünnt anwenden, so würde die durch Metadiamidobenzol bewirkte Gelbfärbung für vergleichende Beobachtungen zu intensiv ausfallen, wie ja bekanntlich auch bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks, vermittelst der Nessler'schen Reaction, die zu vergleichenden Flüssigkeiten nicht zu intensiv gefärbt sein dürfen. Die Quantität der salpetrigen Säure im Speichel scheint grossen Schwankungen unterworfen zu sein. In meinem eigenen Speichel fand ich, auf 1 Liter berechnet, in runder Zahl 1 Mgr. vor, wogegen ich in demjenigen eines 14jährigen Knaben die 10fache Menge entdecken konnte.

Gerade die vorher erwähnte Eigenthümlichkeit des Metadiamidobenzols in verdünnter, saurer Lösung weder von Wasserstoffhyperoxyd, noch auch von anderen oxydirenden Substanzen verändert zu werden [1]), ist es, welche dasselbe als ein so sicheres Reagens auf salpetrige Säure bei der Wasseranalyse erscheinen lässt, wogegen der Jodkaliumstärkekleister, dessen Anwendung zu demselben Zwecke so beliebt ist, eben weil er diese Eigenthümlichkeit nicht zeigt, sehr leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Wie Gratama angiebt [2]), kann der Jodkaliumstärkekleister sogar durch Eisenoxyd, dessen Gegenwart namentlich im Brunnenwasser doch wohl nicht so selten sein dürfte, eine Bläuung erfahren. Ich habe früher bereits die Gründe hervorgehoben [3]), welche es so nothwendig erscheinen lassen, bei der Wasseranalyse auch auf salpetrige Säure Rücksicht zu nehmen und ich habe mich seitdem mehr und mehr überzeugt, dass ein Wasser, in welchem sich diese Säure vorfindet, für den häuslichen Gebrauch zu verwerfen ist. Sehr erwähnenswerth ist in dieser Beziehung auch die wichtige Beobachtung von Meusel, [4]), nach der salpetrige Säure im Brunnenwasser auch aus den darin enthaltenen Nitraten durch Vermittelung von Bacterien entstehen kann.

---

[1]) Ich muss hier übrigens bemerken, dass ich noch nicht versucht habe, wie sich das Diamidobenzol dem Ozon gegenüber verhält, jedoch beabsichtige ich dieses zu thun.

[2]) Zeitschr. für anal. Chemie 14, 75.

[3]) In meiner citirten Abhandl. S. 336.

[4]) Diese Berichte VIII, 1214.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Gelbfärbung, welche beim Zusammentreffen sehr verdünnter Lösungen von Metadiamidobenzol und salpetriger Säure beobachtet wird, auf der Bildung von Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ [1]) beruht, welches bekanntlich die Grundlage des Farbstoffs ist, der unter dem Namen Phenylenbraun oder Vesuvin eine bedeutende technische Verwendung findet. Die Bildung des Triamidoazobenzols vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Metadiamidobenzol}}{2(C_6H_8N_2)} + NHO_2 = \underset{\text{Triamidoazobenzol.}}{C_{12}H_{13}N_5} + 2H_2O$$

Da Ortho- und Paradiamidobenzol durch salpetrige Säure nicht in Farbstoffe übergeführt werden, so ist ersichtlich, dass dieselben auch nicht anstatt der Metaverbindung als Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden können. Wohl aber könnte man hierzu im Nothfall das bei 99° schmelzende (1 : 3) Toluylendiamin verwenden, jedoch kann dieses, was seine Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure anbelangt, mit dem Metadiamidobenzol kaum wetteifern und ausserdem besitzt es noch die unangenehme Eigenschaft, dass seine Lösungen in Schwefelsäure sehr leicht einen röthlichen Stich annehmen.

---

158. C. Preusse und Ferd. Tiemann: Ueber Bestimmungen der salpetrigen Säure.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat Hr. P. Griess [2]) gezeigt, dass kleine Mengen von salpetriger Säure in wässerigen Lösungen von Diamidobenzoësäure eine gelbe Färbung hervorrufen, und hat auf diese sehr scharfe Reaction ein vergleichend colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure gegründet. Neuerdings hat derselbe gefunden, dass salpetrige Säure in ganz gleicher Weise auf das bei 63° schmelzende Metaphenylendiamin, welches durch Reduction des bei 89—90° schmelzenden Dinitrobenzols leicht dargestellt werden kann, einwirkt. (Siehe die vorstehende Mittheilung des Hrn. Griess.)

Die aromatischen Amine werden durch salpetrige Säure zunächst in Diazoverbindungen umgewandelt. Diese sind, wie Griess zuerst nachgewiesen hat, im Stande, Amine, Amide und Phenole zu fixiren. Die so entstehenden Doppelverbindungen besitzen zuweilen stark tinctorielle Eigenschaften. Die Farbentechnik [3]) hat diese Reactionen zur

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1867, 33.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 334.

[3]) A. W. Hofmann, diese Berichte X, 213, 388, 1378; Otto N. Witt diese Berichte X, 350, 1509.

Fabrikation einer ganzen Reihe neuer Farbstoffe benutzt. Die Färbung, welche salpetrige Säure in einer Lösung von Metaphenylendiamin hervorbringt, beruht auf der Bildung eines derartigen Farbstoffs, des Triamido-Azobenzols, welche Verbindung unter dem Namen Phenylenbraun seit längerer Zeit in dem Handel vorkommt Hr. Griess hat den einen von uns eingeladen, die Anwendbarkeit der von ihm aufgefundenen Reaction zur Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure zu prüfen. Da wir uns seit längerer Zeit mit einem vergleichenden Studium der bei der Wasseranalyse in Anwendung kommenden Methoden beschäftigen und unter diesen die Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure besondere Beachtung verdienen, so haben wir der Aufforderung des Hrn. Griess gern Folge geleistet, umsomehr als in letzterer Zeit gegen das bisher übliche, auf der Jodzinkstärkereaction beruhende Bestimmungsverfahren der salpetrigen Säure in natürlichen Wassern wiederholt Einwendungen erhoben worden sind.

Durch die von uns angestellten Versuche hat sich alsbald ergeben, dass auf die Metaphenylendiaminreaction sehr wohl eine vergleichend colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säuren begründet werden kann. Die Reaction ist ungemein scharf und ein geübtes Auge erkennt noch deutlich die Färbung, welche in einem farblosen, 0.00000003 Theile salpetrige Säure (N_2O_3) enthaltenden Wasser auf Zusatz von Schwefelsäure und Metaphenylendiamin nach Verlauf von etwa 10 Minuten entsteht. Die Schärfe der Reaction bedingt aber auch, dass verschiedene Farbentöne bei derselben nur innerhalb sehr enger Grenzen deutlich erkannt werden können. In 16—18 Cc. hohen Schichten einer wässerigen Lösung unterscheidet das Auge am leichtesten diejenigen Farbennuancen, welche durch 3 bis 30 Hundertmilliontheile salpetrige Säure (0.003 bis 0.030 Mgr. N_2O_3 in 100 Cc. Wasser) hervorgerufen werden. (Die dabei auftretenden Färbungen sind denen sehr ähnlich, welche Nessler'sches Reagens in sehr verdünnten Ammoniaklösungen erzeugt.) Unter den angegebenen Bedingungen sind noch Unterschiede in den Färbungen wahrzunehmen, welche durch einen Mehr- oder Mindergehalt von 0.002 Mgr. N_2O_3 in 100 Cc. Wasser bedingt werden. Weniger als 3 Hundertmilliontheile N_2O_3 sind in einer wässerigen Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen, überschreitet der Salpetrigsäuregehalt der zu untersuchenden Lösung die angegebene obere Grenze, so muss die Lösung in einem bestimmten Verhältniss mit salpetrigsäurefreiem, farblosem Wasser verdünnt werden, bevor man zur Anstellung der colorimetrischen Probe schreitet.

An Reagentien sind zu dieser Probe erforderlich:

1) Eine verdünnte Lösung von Metaphenylendiamin, welche durch Auflösen von 5 Grm. dieser Base in 1 Liter Wasser erhalten wird. Man übersättigt dieselbe zweckmässig schwach mit verdünnter Schwefelsäure, da sie sich dann besser hält. Es ist dabei natürlich vorausgesetzt, dass man, wie bei dem zunächst beschriebenen Verfahren, mit schwefelsauren Lösungen weiter operirt.

2) Eine verdünnte Schwefelsäure, welche durch Vermischen von 1 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure mit 2 Vol. destillirtem Wasser bereitet wird.

3) Eine Lösung von salpetrigsaurem Alkali, von welcher 1 Cc. 0.01 Mgr. salpetrige Säure (N_2O_3) enthält. Behufs Darstellung dieser Lösung werden 0.406 Gr. reinen, trocknen Silbernitrits in heissem Wasser aufgelöst und durch hinzugefügtes reines Kalium- oder Natriumchlorid zu Alkalinitrit zersetzt. Man füllt die Lösung nach dem Erkalten zum Liter auf, lässt das gefällte Chlorsilber sich vollständig absetzen und verdünnt 100 Cc. der darüber stehenden klaren Flüssigkeit abermals zum Liter. Von Apparaten bedarf man:

1) 4 enger Cylinder von farblosem Glase, welche von 100 Cc. Wasser bis zu einer Höhe von 16—18 Cc. angefüllt werden und an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind;

2) einer graduirten Burette oder Pipette zum Zulassen der Schwefelsäure;

3) einer graduirten Burette oder Pipette zum Zulassen der Metaphenylendiaminlösung.

Die Ausführung eines Versuches geschieht zweckmässig in folgender Weise:

100 Cc. der zu prüfenden, verdünnten, farblosen, wässerigen Lösung der salpetrigen Säure werden in einen der obigen Glascylinder gebracht und darin mit 1 Cc. verdünnter Schwefelsäure und 1 Cc. Metaphenylendiaminlösung versetzt. Erscheint bei dem Umrühren mit einem Glasstabe sofort eine rothe Färbung, so ist der Versuch mit 50, 20, 10 Cc. der Lösung, welche man zuvor mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu 100 Cc. verdünnt hat, zu wiederholen. Die Verdünnung ist eine genügende, wenn eine deutliche Reaction erst nach Verlauf von 1—2 Minuten eintritt. Die direct bestimmte Menge von salpetriger Säure ist in diesem Falle mit dem Verdünnungscoefficienten zu multipliciren.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung des obigen Versuches versetzt man in 3 anderen Cylindern reines destillirtes Wasser mit 0.3 bis 2.5 Cc. der titrirten Alkalinitritlösung, füllt bis zur Marke auf, und fügt 1 Cc. verdünnte Schwefelsäure, sowie 1 Cc. Metaphenylendiaminlösung zu der Flüssigkeit in je einem der Cylinder. Man vergleicht danach die auf diese Weise hervorgebrachten Fär-

bungen mit der, welche die zu untersuchende Lösung annimmt. Man stellt zu dem Ende je einen der, die titrirten Lösungen enthaltenden Cylinder neben den Cylinder, in welchem sich die zu prüfende Nitritlösung befindet und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Ungemein geringe Färbungen sind noch, nachdem man die Cylinder schräg gestellt hat, durch Betrachtung der Oberflächen der Lösungen, an welche das Licht aus den Flüssigkeiten reflectirt wird, wahrzunehmen; es versteht sich von selbst, dass man gefärbtes Licht, welches von der Umgebung auf diese Oberflächen geworfen werden kann, bei letzterem Versuche sorgfältig vermeiden muss.

Durch einigemal wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Ausfall der ersten Probe wechselnde Mengen der titrirten Nitritlösung anwendet, gelingt es, in der zu prüfenden, eventuell verdünnten Nitritlösung und einer künstlich hergestellten Nitritlösung von bestimmtem Gehalt an salpetriger Säure genau dieselben Farbentöne zu erzeugen. Man hat jedoch bei diesen Versuchen auch in der zu untersuchenden Nitritlösung stets von Neuem die Reaction auf salpetrige Säure hervorzurufen, da die Intensität der durch eine bestimmte Menge salpetriger Säure bedingten Färbung während längerer Zeit wächst. Ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in zwei verschiedenen Lösungen darf mithin aus gleichen Farbennüancen erst gefolgert werden, wenn die Reaction in beiden zu nahezu derselben Zeit eingeleitet ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise an Intensität zunimmt. Man setzt die Beobachtung der eintretenden Färbungen zweckmässig 20—25 Minuten fort.

Um die Zuverlässigkeit des im Vorstehenden beschriebenen Verfahrens zu prüfen, hat der eine von uns nach demselben wiederholt die salpetrige Säure in Lösungen bestimmt, welche der andere durch Versetzen stark verunreinigter, natürlich von salpetriger Säure vollständig freier Brunnenwasser mit abgemessenen Volumen titrirter Nitritlösungen bereitet hatte; die dabei erhaltenen Resultate waren vollständig zufriedenstellende, so lange wir es mit farblosen Wassern zu thun hatten. Gefärbte Wässer müssen zuvor entfärbt werden. Es geschieht dies, indem man die darin gelösten Bicarbonate der Erdalkalimetalle durch Hinzufügen von Natronlauge und Natriumcarbonat fällt, auf 200 Cc. Wasser werden 3 Cc. Sodalösung (1:3) und ½ Cc. Natronlauge (1:2) angewendet. Weiche gefärbte Wasser versetzt man zweckmässig vorher mit einigen Tropfen Alaunlösung (1:10). Die färbenden Bestandtheile gehen meist in die entstehenden Niederschläge über; nur zuweilen führt der angegebene Weg nicht zum Ziele; in diesem Falle ist die obige Methode nicht anwendbar.

Bemerkungen über die Anwendbarkeit des obigen Verfahrens und der auf der Jodzinkstärkereaction beruhenden Methode zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Wassern.

Bei der zuletzt genannten Probe vergleicht man die blauen Farbentöne, welche in dem zu prüfenden nitrithaltigen Wasser und in einer als Controleflüssigkeit dienenden titrirten Lösung von salpetrigsaurem Alkali auf Zusatz von Jodzinkstärke und verdünnter Schwefelsäure entstehen. Die Anstellung[1]) der colorimetrischen Proben geschieht ebenso wie bei dem beschriebenen neuen Verfahren; es sind dabei die nämlichen Cautelen in Bezug auf gleichzeitiges Einleiten der Nitritreaction in den zur Prüfung verwandten Nitritlösungen zu beachten, da auch die Jodzinkstärkereaction in voller Intensität nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit erscheint. Auf das durchaus normale allmähliche Intensiverwerden der Reaction glauben wir dem von Kämmerer[2]) mehrfach betonten Nachbläuen gegenüber, welches derselbe bei der Prüfung verunreinigter Nitritlösungen beobachtet hat, nochmals besonders aufmerksam machen zu sollen. Am deutlichsten sind bei der Jodzinkstärkereaction geringe Farbennüancen zu unterscheiden, wenn der Salpetrigsäuregehalt der zur Prüfung verwandten Lösungen zwischen 5 und 40 Hundertmilliontheilen N_2O_3 schwankt. Jodzinkstärke und Metaphenylendiamin zeigen salpetrige Säure mithin nahezu gleich scharf an. Geringe Gelbfärbungen der zu prüfenden natürlichen Wasser, welche bei der Metaphenylendiaminreaction, wie schon bemerkt, störend wirken, sind ohne Bedeutung, wenn man die salpetrige Säure mit Hülfe von Jodzinkstärke bestimmt. Die Lösung des letzteren Reagens wird leicht blau und dadurch unbrauchbar; nach den bis jetzt von uns gemachten Erfahrungen erweist die verdünnte, namentlich mit Schwefelsäure angesäuerte Metaphenylendiaminlösung sich weit haltbarer.

Gegen die Anwendbarkeit der Jodzinkstärkereaction bei der Wasseranalyse hat man eingewendet,[3]) dass dieselbe auch durch Ferriverbindungen, welche zuweilen in kleiner Menge in natürlichen Wassern vorkommen, veranlasst werden kann. Dieser Einwand ist nach den von uns gemachten Beobachtungen durchaus berechtigt; bereits 1 Mgr. Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + 12\,aq$) z. B. ruft in 100 Cc. eines mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzten Wassers eine deutliche Bläuung hervor. Die Anwesenheit von salpetriger Säure in Wassern, welche die obige Reaction zeigen, darf daher mit Bestimmtheit erst gefolgert werden, nachdem man sich

---

[1]) Kubel-Tiemann Anleitung zur Untersuchung von Wasser, S. 72.
[2]) Journ. pr. Chemie XIV, 319.
[3]) Z. B. C. Aeby, Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 378.

von dem Nichtvorhandensein von Eisensalzen in diesen Wassern überzeugt hat.

Obschon die erwähnte Bläuung nur durch Ferrisalze erzeugt wird, genügt es doch, das Wasser im Allgemeinen auf Eisenverbindungen zu prüfen, weil ursprünglich von demselben aufgenommene Ferroverbindungen (doppeltkohlensaures Eisenoxydul) darin rasch theilweise oder ganz oxydirt werden und daher kleine Mengen von Ferriverbindungen (z. B. fein suspendirtes Eisenoxydhydrat) sich stets vorfinden, wenn überhaupt Eisensalze zugegen sind.

Eine wässerige Lösung von Metaphenylendiamin ist gegen Ferriverbindungen, namentlich Eisenchlorid, ebenfalls sehr empfindlich und wird dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt. Weit indifferenter gegen Ferrisalze verhält sich dagegen eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Metaphenylendiamin; wenn man daher bei der Prüfung eines Wassers auf salpetrige Säure, wie vorgeschrieben, zunächst verdünnte Schwefelsäure und dann erst Metaphenylendiaminlösung hinzugefügt, so wird die eintretende Reaction der salpetrigen Säure durch kleine Mengen etwa vorhandener Eisenverbindungen nicht wesentlich beeinflusst. Nach den von uns angestellten Versuchen darf der Eisengehalt eines nitrithaltigen Wassers bis auf 1—2 Mgr. Eisen in 100 Cc. Wasser, Verhältniss 1—2 : 100000, steigen, ohne dass in einem solchen Wasser eine andere Reaction als in einem eisenfreien Wasser von gleichem Gehalt an salpetriger Säure entsteht. Eine so grosse Menge von Eisenverbindungen findet sich nur selten in natürlichen Wassern; soweit der störende Einfluss von Ferrisalzen in Betracht kommt, muss man daher der neuen Methode vor der älteren unzweifelhaft den Vorzug geben.

Gegen die Prüfung verunreinigter natürlicher Wasser auf salpetrige Säure mittelst Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure hat Kämmer[1]) eingewendet, dass durch die hinzugefügte Schwefelsäure aus eventuell vorhandenen Nitraten in Freiheit gesetzte Salpetersäure durch gleichzeitig anwesende, leicht zersetzbare, organische Stoffe im Verlaufe des Versuches zu salpetriger Säure reducirt werden könne. Es sei mithin möglich, dass in derartigen Wassern durch die obige Reaction salpetrige Säure angezeigt werde, obschon dieselbe ursprünglich nicht vorhanden sei. Kämmerer[1]) schlägt daher vor, statt mit verdünnter Schwefelsäure mit Essigsäure, welche die Nitrate nicht zersetze, anzusäuren.

Nun haben bereits Fresenius[2]) und Fischer[3]) darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit der Reaction durch diese Abänderung erheblich beeinträchtigt wird.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 377; Journ. pr. Chemie XI, 63.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 427.
[3]) Dingl. pol. Journ. CXII, 405.

Gratama[1]) hat beim Ansäuren mit Schwefelsäure eine Reduction der Salpetersäure durch organische Verunreinigungen in natürlichen Wassern nicht beobachtet und hält daher das von Kämmerer ausgesprochene Bedenken für durchaus unberechtigt.

Mit den erwähnten Beobachtungen von Fresenius, Fischer und Gratama stehen die Ergebnisse unserer Versuche vollständig im Einklang.

Wenn man Essigsäure an Stelle von Schwefelsäure zum Ansäuren benutzt, büsst die Jodzinkstärkereaction so sehr an Empfindlichkeit ein, dass darauf ein scharfes colorimetrisches Verfahren nicht mehr gegründet werden kann.

Die Schärfe der obigen Reaction ist aber bei der Wasseranalyse von einiger Bedeutung, weil salpetrige Säure fast ausschliesslich in stark verunreinigten Wassern auftritt und sich auch in diesen gewöhnlich nur in sehr geringer Menge findet.

Dass gleichzeitig vorhandene organische Verunreinigungen die Jodzinkstärkereaction auf salpetrige Säure erheblich verlangsamen, hat der eine von uns bereits vor einigen Jahren nachgewiesen; es erhellt dies aus den nachfolgenden, damals angestellten Versuchen:[2]).

In reinen und in verunreinigten Nitritlösungen wurde mittelst Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure die Reaction auf salpetrige Säure hervorgerufen; die verunreinigten Lösungen wurden dargestellt, indem man reinen Nitritlösungen 1) eine Caramellösung, welche im Liter die 1 Gr. Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, und 2) eine Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, beide natürlich absolut frei von salpetriger Säure, hinzufügte. Es wurden dabei die nachfolgenden Resultate erhalten:

I. Reine Lösungen.

100 Cc. enthielten Mgr. N_2O_3	Eine starke Reaction trat ein nach	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach
0.005	50 Minuten	nicht beobachtet
0.01	40 -	- -
0.02	18—20 -	60—70 Minuten
0.03	14 -	40 -
0.04	8—10 -	30 -

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie XIV, 72.

[2]) Kubel-Tiemann, Anleitung u. s. f. S. 77.

II. Verunreinigte Lösungen.

100 Cc. enthielten Mgr. N_2O_3	Cc. Caramellösung	Eine starke Reaction trat ein nach	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach
0.005	2	keine Reaction	—
0.01	2	- -	—
0.02	2	40—50 Minuten	nicht beobachtet
0.03	2	25—30 -	- -
0.04	2	14 -	35—40 Minuten.

III. Verunreinigte Lösungen.

100 Cc. enthielten Mgr. N_2O_3	Cc. Harnlösung	Eine starke Reaction trat ein nach	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach
0.005	2	keine Reaction	—
0.01	2	- -	—
0.02	2	70 Minuten	nicht beobachtet
0.03	2	45—50 -	- -
0.04	2	35—40 -	- -

Die zu den obigen Versuchen benutzten Salpetrigsäuremengen sind mit Bestimmtheit nicht mehr nachzuweisen, wenn man mit Essigsäure ansäuert; nach Kämmerers eigenen Angaben rufen erst 0.044 Mgr. N_2O_3 in 100 Cc. eines mit Essigsäure versetzten Wassers eine schwache, violette Färbung hervor. Es ist dabei vorausgesetzt, dass man es mit reinen Nitritlösungen zu thun hat; die Empfindlichkeit der Reaction wird aber auch in diesem Falle noch erheblich herabgestimmt, wenn organische Verunreinigungen zugegen sind.

Um festzustellen, ob Salpetersäure durch organische Verunreinigungen in verdünnter wässeriger Lösung zu salpetriger Säure reducirt werde, haben wir eine Reihe von stark verunreinigten Nitratlösungen mittelst Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft. Die zu den Versuchen benutzten vollständig nitritfreien Nitratlösungen enthielten in 100 Cc. 1—12 Mgr. N_2O_5 1—2 Cc. eines normalen Menschenharns und zum Theil auch ½ Cc. einer durch Gährung aus Zucker erhaltenen concentrirten Milchsäurelösung, in welcher sich Zersetzungsproducte gefaulten Käses befanden. In keiner dieser Lösungen trat nach Verlauf von 30—40 Minuten eine wahrnehmbare Bläuung ein.

Diese Versuche machen es mithin ungemein unwahrscheinlich, dass bei dem Ansäuren stark verunreinigter natürlicher Wasser etwa vorhandene Salpetersäure durch gleichzeitig anwesende organische Stoffe in der kurzen Zeit, welche zur Ausführung eines Versuches erforderlich ist, in irgend wie erheblicher Menge zu salpetriger Säure reducirt werde.

Da wir ferner bei der Prüfung stark verunreinigter Berliner Grundwasser, welche sehr bedeutende Mengen von Nitraten und organischen Substanzen neben einander enthielten, im Verlauf der angestellten Proben nie eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure beobachtet haben, so erscheint auch uns der von Kämmerer gegen das bisher übliche Bestimmungsverfahren der salpetrigen Säure in natürlichen Wassern erhobene Einwand ein durchaus unbegründeter zu sein.

Die Metaphenylendiaminreaction unterscheidet sich insofern vortheilhaft von der Jodzinkstärkereaction, als ihre Empfindlichkeit nicht nur nicht ab, sondern sogar bemerkbar zunimmt, wenn man mit Essigsäure statt mit Schwefelsäure ansäuert. Wir haben gleichwohl davon Abstand genommen, die Anwendung der ersteren Säure zu empfehlen, weil der nachhaltige Einfluss etwa vorhandener Eisensalze, welcher durch Ansäuren mit Schwefelsäure paralysirt wird, wieder hervortritt, wenn man mit essigsauren Lösungen operirt. Auch sind die in schwefelsaurer Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nachweisbaren Mengen von salpetriger Säure bereits so minimale, dass eine geringe Verschärfung der Reaction nach dieser Richtung, wie wir glauben, ohne wesentliche Bedeutung ist.

Vorhandene organische Substanzen üben, soweit sie die Wasser nicht dauernd färben, nach den bis jetzt von uns gemachten Beobachtungen, keinen wesentlichen Einfluss auf die Metaphenylendiaminreaction aus.

Auch das in der vorstehenden Mittheilung des Hrn. Griess erwähnte, durchaus verschiedene Verhalten der salpetrigen Säure und des Wasserstoffhyperoxyds gegen verdünnte Lösungen von Metaphenylendiamin ist ein Vorzug der Metaphenylendiaminreaction.

Gegen das auf derselben beruhende Bestimmungsverfahren der salpetrigen Säure lässt sich demnach nur einwenden, dass mit demselben bei gefärbten, nitrithaltigen Wassern, welche in der oben beschriebenen Weise nur unvollständig entfärbt werden, scharfe Resultate nicht zu erhalten sind. Nun hat Fresenius [1]) bereits vor einigen Jahren vorgeschlagen, die sich der directen Prüfung der natürlichen Wasser auf salpetrige Säure entgegenstellenden Schwierigkeiten durch eine Destillation der mit Essigsäure angesäuerten Wasser zu beseitigen und die salpetrige Säure im Destillat zu bestimmen. Er betont, dass die gesammte Menge der vorhandenen salpetrigen Säure in die ersten Antheile des Destillats übergeht und dass daher die Destillation mit Vortheil angewandt werden kann, um sehr verdünnte Lösungen dieser Säure für die Zwecke der quantitativen Bestimmung zu concentriren.

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie XII, 427. XV, 280.

Gegen die Anwendung dieser Methode bei der Wasseranalyse hat Kämmerer geltend gemacht.

1) dass im Wasser vorhandene Nitrate durch gleichzeitig anwesende organische Substanzen bei höherer Temperatur zu Nitriten reducirt werden können, in welchem Falle in dem Wasser ursprünglich nicht vorhandene salpetrige Säure in das Destillat übergehen würde,

2) dass durch Essigsäure frei gemachte salpetrige Säure durch im Wasser befindliche organische Materie zu einem niederen Oxyde des Stickstoffs oder zu Stickstoff reducirt und in Folge dessen vollständig übersehen werden könne.

Fresenius hält diesen Bedenken gegenüber sein Verfahren aufrecht; er stützt sich dabei auf eine Untersuchung Plugges[1]), welcher nachgewiesen hat, dass selbst stark reducirende organische Stoffe, wie Traubenzucker und Pepton unter den bei dem obigen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen nicht zersetzend auf verdünnte Nitratlösungen einwirken, und auf eigene Versuche, bei denen der gesammte Salpetrigsäuregehalt zweier mit Essigsäure angesäuerter, vorher mit Traubenzucker oder Humussäure versetzter, titrirter Nitritlösungen im Destillat wieder gefunden wurde.

In einer neuerdings veröffentlichten Notiz kommt Kämmerer[2]) nochmals auf die in der Hitze durch organische Substanzen in manchen natürlichen Wassern bewirkte Reduction der vorhandenen Nitrate zurück. Kämmerer weist nach, dass mit Schwefelsäure angesäuerte Nitratlösungen, welche erhebliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, bei der Destillation längere Zeit grössere Mengen von salpetriger Säure liefern und dass im Allgemeinen bei längerem Erhitzen stark verunreinigter Wasser, z. B. bei andauerndem Kochen derselben zum Zweck der Bestimmung der temporären Härte, die darin gelösten Stoffe sich gegenseitig in sehr bemerkbarer Weise zersetzen. Wie ersichtlich ist, lassen sich die Resultate dieser Versuche nicht gegen die von Fresenius vorgeschlagene Methode geltend machen, da Fresenius mit Essigsäure und nicht mit Schwefelsäure ansäuert und mithin Lösungen destillirt, in denen gebundene und nicht freie Salpetersäure, wie bei Kämmerer's Versuchen, vorhanden ist. Auch ist zu berücksichtigen, dass eine durch längeres Erhitzen verunreinigter Wasser veranlasste Reduction sehr geringer Mengen der vorhandenen Nitrate zu Nitriten, selbst wenn sie in Widerspruch mit Plugges Angaben eintreten sollte, für das Verfahren von Fresenius, bei welchem man die salpetrige Säure durch eine, nur kurze Zeit andauernde Destillation bestimmt, ohne Bedeutung sein würde. Der einzige unter Anwendung von Essigsäure von

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie IX, 136.
[2]) Journal f. praktische Chemie XIV, 316.

Kämmerer ausgeführte Versuch spricht ausserdem für und nicht gegen das Verfahren von Fresenius.

Wichtiger als die Bildung einer geringen Menge, von den anwesenden Nitraten herstammender, salpetriger Säure ist nach unserer Ansicht bei der Wasseranalyse die Zersetzung, welche in Freiheit gesetzte salpetrige Säure durch gleichzeitig anwesende organische Stoffe eventuell erleiden kann, da, wenn sie einträte, man einen Theil der im Wasser vorhandenen Stickstoffverbindungen vollständig übersehen würde.

Die nach dieser Richtung von uns angestellten Versuche bestätigen durchaus die Angaben von Fresenius, soweit reine oder annähernd reine Nitritlösungen in Frage kommen; bei dem Experimentiren mit verunreinigten Nitritlösungen haben wir jedoch etwas abweichende Resultate erhalten und mehrfach eine geringe Zersetzung der vorhandenen salpetrigen Säure bei der Destillation constatiren können.

So wurden z. B. in dem Destillat von 300 Cc. eines nur mässig verunreinigten, nitritfreien Wassers, welche man vor der Destillation mit 0.08 Milligr. N_2O_3 versetzt hatte, nur 0.04 Milligr. N_2O_3 wiedergefunden, während bei dem Controllversuch 0.04 Milligr. N_2O_3, welche man 300 Cc. eines vollständig reinen Wassers hinzugefügt hatte, im Destillat scharf nachzuweisen waren.

Auch bei diesen Versuchen wurden die titrirten Lösungen von dem einen von uns bereitet, und von dem anderen untersucht.

Nach den von uns beobachteten, wenn auch nur geringen Zersetzungen, glauben wir, das Fresenius'sche Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mengen salpetriger Säure in verunreinigten Nitritlösungen, also auch in natürlichen Wassern, nicht mehr empfehlen zu können; wir ziehen es vor, diejenigen Wasser, welche durch Fällen des gelösten Calciumbicarbonats u. s. f. nicht völlig zu entfärben sind und bei deren Prüfung daher die Metaphenylendiaminreaction scharfe Resultate nicht giebt, direct mit Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure auf salpetrige Säure zu untersuchen, nachdem wir uns zuvor von dem Nichtvorhandensein von Eisenverbindungen überzeugt haben.

159. Ludwig Landshoff: Ueber Methylderivate des α-Naphtylamins.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. März vom Verfasser.)

Bei Versuchen, welche von Herrn Professor A. W. Hofmann über die Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodmethyl auf Anilin[1]) angestellt worden sind, hat es sich gezeigt, dass in allen drei Fällen Monomethylanilin und Dimethylanilin gebildet werden, dass die beste Ausbeute an Monomethylanilin durch Einleiten von Chlormethyl in trockenes Anilin erhalten wird, und dass, je grösser der Ueberschuss von Anilin ist, welcher angewendet wird, desto reichlicher Monomethylanilin sich bildet.

Versuche, die Herr A. Thomsen[2]) im Anschluss an die oben citirte Arbeit ausgeführt hat, haben ergeben, dass das Chlormethyl in ähnlicher Weise, wie auf Anilin, auch auf Toluidin einwirkt, und es liess sich daher erwarten, dass auch das Naphtylamin ein gleiches Verhalten zeigen werde.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, die Methylverbindungen des α-Naphtylamins, d. h. des Naphtylamins, welches durch Reduction des Nitronaphtalins erhalten wird, zu untersuchen, und zunächst die Einwirkung von Chlormethyl auf das α-Naphtylamin studirt.

Einwirkung von Chlormethyl auf α-Naphtylamin.

Das Chlormethyl wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in reinen Methylalkohol, der am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde, bei Gegenwart von Zinkchlorid bereitet. Das Gas strich durch einige Flaschen mit Natronlauge, Wasser und Schwefelsäure, und trat dann, rein und trocken, in eine Vorlage, die 350 Gramm α-Naphtylamin enthielt. Das Naphtylamin wurde während des Einleitens von Chlormethyl auf einer Temperatur von 150—180° gehalten, und die Vorlage selbst mit einem Rückflusskühler versehen, durch den Wasserdämpfe gingen, so dass das entweichende Naphtylamin wieder condensirt wurde, ohne dass eine Verstopfung der Röhre eintreten konnte. Nachdem das Gas 4—5 Stunden hindurch in das flüssige Naphtylamin eingeleitet worden war und erhebliche Mengen von Chlormethyl aus dem Kühlrohr auszutreten begannen, wurde die Operation unterbrochen.

Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aether wiederholt ausgeschüttelt; es blieben nur 25 Gramm eines Körpers ungelöst zu-

[1]) Hofmann, diese Berichte X, 594.
[2]) Thomsen, diese Berichte X, 1582.

rück, der bei näherer Untersuchung als salzsaures Naphtylamin erkannt wurde, eine bei der geringen Löslichkeit dieses Salzes in Aether auffallend kleine Menge. Um das event. unangegriffene Naphtylamin zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und circa 120 Gr. Naphtylamin als in Aether unlösliches Sulfat zurückgewonnen. Die beim Ansäuren im Ueberschuss hinzugesetzte Schwefelsäure zeigte jedoch ein vollkommen verändertes Aussehen; sie hatte einen öligen Charakter und eine tiefrothe Farbe angenommen. Diese Erscheinung schien darauf hinzudeuten, dass die Schwefelsäure der ätherischen Lösung eine oder mehrere Verbindungen entzogen hatte; es wurde in Folge dessen die ätherische Lösung mit grösseren Mengen von verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, um eine möglichst vollständige Trennung herbeizuführen.

Beim Verdampfen des Aethers blieb ein basisches Oel zurück, welches allmählich fest wurde. Da das Oel sich unzersetzt destilliren liess, so wurde es einigemal der Destillation unterworfen; das Destillat erstarrte jedesmal nach wenigen Augenblicken. Bei dem Umkrystallisiren des wiederholt destillirten Productes aus Alkohol, wurde ein schöner, weisser, in grossen quadratischen Blättchen krystallisirender Körper gewonnen, der constant bei 111° (uncorr.) schmolz. An der Luft färbte sich die Substanz röthlich, ohne dass der Schmelpunkt dadurch beeinflusst wurde.

Die Analysen dieser Verbindung ergaben einen weit höheren Kohlenstoffgehalt, als den erwarteten Methylverbindungen des Naphtylamins zukommt.

In der That hatte sich nicht diese Verbindung, sondern Dinaphtylamin gebildet, wie aus folgenden Analysen der bei 100° getrockneten Substanz unzweideutig hervorgeht.

Dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2HN$.

	Theorie		Versuch					
C_{20}	240	89.23 pCt.	89.86	89.37	88.95	—	—	—
H_{15}	15	5.57 -	6.30	6.04	6.12	—	—	—
N	14	5.20 -	—	—	—	5.85	5.54	6.19 pCt.
	269	100.00 pCt.						

Das Dinaphtylamin ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr schwer in verdünnten Säuren, selbst in concentrirter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, die sehr bald, besonders beim Erwärmen, in eine grüne Farbe übergeht. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung der Substanz eine hellgrüne Fällung. Die Krystalle des Dinaphtylamins sind mitunter stark braun gefärbt, ohne dass der Schmelzpunt 111° beeinflusst

wird; die braunen Krystalle konnten indessen durch wiederholte Destillation weiss erhalten werden.

Die HHrn. Ch. Girard und G. Vogt[1]) haben nachgewiesen, dass sich beim Erhitzen einer primären Base mit ihrem salzsauren Salze oder dem salzsauren Salze einer anderen Base auf 280—300°, während 36 Stunden in geschlossenen Röhren, secundäre Basen bilden. Auf diese Weise ist von Girard und Vogt aus dem salzsauren Naphtylamin und Naphtylamin auch das Dinaphtylamin bereits dargestellt worden.

Es lag die Vermuthung nahe, dass ein gleicher Vorgang auch in diesem Falle stattgefunden habe, die um so mehr berechtigt war, als, wie oben angedeutet, nur sehr geringe Mengen des salzsauren Naphtylamins erhalten wurden.

Allerdings war es auffallend, dass sich ein Process, der nach den Angaben von Girard und Vogt einer so hohen Temperatur und einer so langen Zeit zu seiner Vollendung bedarf, sich schon bei so niedriger Temperatur und in so kurzer Zeit vollzogen haben sollte.

Es wurde daher nach der oben angedeuteten Methode salzsaures Naphtylamin und Naphtylamin auf 150° 4 Stunden hindurch in geschlossenen Röhren erhitzt, und die Masse in gleicher Weise, wie oben angegeben, behandelt. Die ätherische Lösung enthielt in grosser Menge einen Körper, welcher sich mit dem bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtylamin erhaltenen in Schmelzpunkt und Eigenschaften als vollkommen identisch erwies. Auch die so dargestellte Base schmolz bei 111°, während Girard und Vogt den Schmelzpunkt des von ihnen erhaltenen Productes zu 113° angeben; die Differenz beider Angaben beruht wohl auf der Verschiedenheit der Thermometer.

Um beide Verbindungen noch genauer zu identificiren und um nachzuweisen, dass sich im ersten Falle kein methylirtes Product gebildet habe, versuchte ich, das Acetyldinaphtylamin darzustellen.

Zu dem Ende wurden 5 Gr. Dinaphtylamin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten; das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, wobei es sich als Oel ausschied, das allmählich fest wurde. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt, indessen ergaben Schmelzpunkt und Analyse, dass in beiden Fällen unverändertes Dinaphtylamin zurückgewonnen war.

Es wurde nunmehr, und zwar mit besserem Erfolge versucht, die auf verschiedene Weise dargestellten Körper in die Nitrosoverbindungen überzuführen.

---

[1]) Ch. Girard und G. Vogt, Bulletin de la Société chimique de Paris XVIII, 2, 67.

Nitrosodinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2(NO)N$.

Das Dinaphtylamin löst sich sowohl in verdünnter wie concentrirter Salzsäure sehr schwer, es wurde deshalb eine Lösung von Dinaphtylamin in Eisessig mit Kaliumnitrit versetzt; es schied sich dabei ein gelber Körper aus, der anfangs ölig war, aber bald fest wurde. In Wasser ist die Substanz schwer löslich, ebenfalls in Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol und Chloroform. Dieselbe wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und die Lösung mit verdünntem Alkohol versetzt. Der Körper schied sich nunmehr als ein gelbes, krystallinisches Pulver aus, welches nach mehrmaliger Fällung aus Benzol mit verdünntem Alkohol constant bei 260—262°, jedoch immer unter Zersetzung schmolz.

Die Schwerlöslichkeit dieses Körpers und die Leichtlöslichkeit des Dinaphtylamins in Alkohol giebt eine bequeme Trennungsmethode an die Hand.

Sowohl das direct aus salzsaurem Naphtylamin und Naphtylamin dargestellte Dinaphtylamin, als auch das bei dem Methylirungsversuch des Naphtylamins gewonnene, gaben bei dieser Behandlung gleiche Verbindungen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers entsprach der oben angegebenen Formel:

	Theorie		Versuch
C_{20}	240	80.54	80.71
H_{14}	14	4.69	5.19
N_2	28	9.40	—
O	16	5.37	—
	298	100.00	

Bei dem zu Anfang dieser Arbeit erwähnten Versuche waren circa 115 Gr. Dinaphtylamin erhalten worden, zu deren Bildung ca. 77 Gr. salzsaures Naphtylamin erforderlich sind. 77 + 25 Gr., welche wieder gewonnen worden sind, = 102 Gr. salzsaures Naphtylamin bedingten circa 30 Gramm Chlormethyl, die in Action getretenen sein mussten.

Es wurde nunmehr der Schwefelsäureauszug einer näheren Prüfung unterzogen. Auf Zusatz von Alkali schied sich ein braunes Oel aus, das sich leicht in Aether löste. Der ätherische Auszug zeigte eine blaue Fluorescenz; er hinterliess bei dem Verdampfen des Aethers wiederum ein Oel. Dasselbe wurde zunächst mit festem Kaliumhydrat geschüttelt, um Spuren von Wasser zu entfernen, und dann einige Male destillirt. Dabei wurde eine constant bei 293° (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten, welche bei näherer Untersuchung als Monomethylnaphtylamin erkannt wurde.

Monomethylnaphtylamin $(C_{10}H_7)(CH_3)HN$.

		Theorie	Versuch
C_{11}	132	84.08	84.07
H_{11}	11	7.01	7.39
N	14	8.91	—
	157	100.00	

Das Monomethylnaphtylamin ist ein dunkelrothes Oel, welches an der Luft schnell dunkel und undurchsichtig wird; es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und in allen, selbt verdünnten Säuren. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung dieses Oeles eine dunkelviolette Fällung.

Zur weiteren Bestätigung wurde ferner das Platinsalz dargestellt, eine im feuchten Zustande dunkelgrüne, lufttrocken eine gelblich grüne, krystallinische Verbindung. Bei der Platinbestimmung und weiteren Untersuchung zeigte sich, dass dieses Salz eines der wenigen organischen Platinverbindungen mit Krystallwasser ist, und zwar charakterisirte die Analyse das über Schwefelsäure getrocknete Salz als

$$PtCl_4 + 2\,[(C_{10}H_7\,CH_3\,H\,N,\ HCl)] + 2\ aq.$$

	Theorie		Versuch		
Pt	25.95 pCt.	26.04	25.88	25.96	25.80 pCt.

Die wasserfreie Platinverbindung erfordert 27.23 pCt.

Das lufttrockne Salz wurde bei 100° getrocknet; hierbei nahm es eine dunkelgrüne Farbe an. Die Platinbestimmung ergab, dass das Salz bei 100° durch Verlust von einem Mol. Krystallwasser in

$$PtCl_4 + 2\,(C_{10}H_7\,CH_3\,HN,\ HCl) + aq$$

übergeht.

	Theorie	Versuch	
Pt	26.57	26.56	26.65.

Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen nicht vollständig austreiben, da das Salz sich zersetzt, wenn man die Temperatur auf 105—110° steigert.

Eine Krystallwasserbestimmung bestätigte ebenfalls, dass das lufttrockene Salz bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verliert.

	Theorie	Versuch
1 Mol. H_2O	2.36	2.23.

Schliesslich wurde noch eine Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gemacht, welche das folgende Ergebniss lieferte:

	Theorie	Versuch
C	34.60	34.84
H	3.67	4.01.

Um zu erforchen, ob bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtylamin gleichzeitig mit dem Monomethylnaphtylamin auch Dimethylnaphtylamin entstanden sei, wurde das Rohproduct mit Essig-

säureanhydrid behandelt, um das Monomethylnaphtylamin zu fixiren. Schon beim Zusammenbringen beider wurde eine Reaction durch eine erhebliche Temperaturerhöhung (Steigen des Thermometers auf 90°) angedeutet.

Acetylmonomethylnaphtylamin.
$C_{10}H_7(CH_3)(C_2H_3O)N$.

Man erhält diese Verbindung, wenn man das Monomethylnaphtylamin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhält. Das Product der Reaction wird in Wasser gegossen, in dem sich ein braunes, schweres Oel absetzt, welches allmählich erstarrt. Das Oel wird rascher fest, wenn man die Zersetzung des darin vorhandenen überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Erhitzen des Wassers oder durch einen Zusatz von Alkali beschleunigt.

Der Körper ist in Wasser schwer, leicht in Aether und Alkohol löslich. Man erhält ihn nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen, weissen Prismen, die sich an der Luft schwach röthen; dieselben schmelzen bei 90—91° (uncorr.) unzersetzt. Trotz der Schwerlöslichkeit in Wasser scheidet sich der Körper, in Wasser gelöst, erst nach mehrtägigem Stehen aus; es empfiehlt sich, der wässerigen Lösung etwas Alkali hinzuzusetzen.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
C_{13}	156	78.39	—	78.97
H_{13}	13	6.53	—	6.84
O	16	8.04	—	—
N	14	7.04	6.87	—
	199	100.00.		

Die Umwandlung des Oeles in dieses Acetylmonomethylnaphtylamin war eine vollständige, so dass die Bildung von Dimethylnaphtylamin bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtylamin nicht nachgewiesen werden konnte. Das Monomethylnaphtylamin hatte sich zu ca. 25 pCt. gebildet.

Einwirkung von Jodmethyl auf α-Naphtylamin.

Da das Chlormethyl kein Dimethylnaphtylamin geliefert hatte, so wurde der Versuch gemacht, mittelst Jodmethyl das Dimethylnaphtylamin zu bereiten.

Dimethylnaphtylamin $C_{10}H_7(CH_3)_2N$

Es wurde 1 Mol. Naphtylamin, in Methylalkohol gelöst, mit etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl in geschlossenen Röhren bei 100° einen

Tag hindurch erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich eine geringe Menge eines Gases, das als Methyläther erkannt wurde. Nachdem ich den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl auf dem Wasserbade verdampft hatte, wurde das Reactionsproduct mit Alkali versetzt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um unangegriffenes Naphtylamin als in Aether unlösliches Sulfat zu fällen. Es wurde dabei jedoch kein Niederschlag von schwefelsaurem Naphtylamin erhalten; die Schwefelsäure nahm aber das schon erwähnte ölige, rothe Aussehen wieder an. Die ätherische Lösung hinterliess ausser kleinen Verunreinigungen keinen Rückstand; das Reactionsproduct war vollständig in die Schwefelsäure übergegangen.

Die Schwefelsäure wurde mit Alkali versetzt und mit Aether behandelt; der ätherische Auszug, der eine schöne, blaue Fluorescenz zeigte, hinterliess ein Oel, das, mit festem Kaliumhydrat geschüttelt und wiederholt destillirt, constant bei 267° (uncorr.) siedete. Die Verbrennungen dieses Oels ergaben Zahlen, welche dem Dimethylnaphtylamin entsprechen.

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	84.21	84.51	83.93
H_{13}	13	7.60	7.67	7.57
N	14	8.19	—	—
	171	100.00.		

Auch das Platinsalz wurde dargestellt; dasselbe ist eine hellgelbe, in sternförmig gruppirten, platten Nadeln krystallisirende Verbindung. Es lässt sich, lufttrocken, unzersetzt einer Temperatur von 100° aussetzen.

Die Formel $PtCl_4 + 2(C_{10}H_7(CH_3)_2N, HCl)$ verlangt folgende Werthe

	Theorie	Versuch		
Pt	26.23	26.08	26.17	26.17

Das Dimethylnaphtylamin ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel, das eine schöne, intensiv grüne Fluorescenz zeigt; es hat einen dem Petroleum ähnlichen Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Säuren, in verdünnter Schwefelsäure mit rother Farbe. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung des Oeles eine purpurrothe Farbe, die beim Stehen an der Luft in ein schönes Violett übergeht.

Um nachzuweisen, ob sich nur Dimethylnaphtylamin oder zum Theil auch das Monomethylnaphtylamin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Naphtylamin gebildet habe, wurde ein Theil des Oeles mit Essigsäureanhydrid erhitzt; indessen bildete sich die oben charakteri-

sirte Acetylverbindung nicht. Es war also ausschliesslich das Dimethylnaphtylamin entstanden und zwar entsprach die Ausbeute der theoretisch möglichen Menge.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{10}H_7(CH_3)_3NJ$.

1 Mol. Dimethylnaphtylamin wurde mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl bei 100° in geschlossenen Röhren digerirt.

Jedoch erst nach vieltägigem Erhitzen zeigte sich eine Umwandlung des Inhalts der Röhren, die nunmehr fast vollkommen mit gut ausgebildeten Krystallen angefüllt waren. Die Anwesenheit von Methylalkohol ist der Reaction hinderlich, da sich viel Methyläther bildet. Der Inhalt der Röhren wurde zunächst auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Jodmethyl zu vertreiben; es blieb dabe ein fester Körper zurück, der durch nur geringe Mengen eines Oeles verunreinigt war. Der Körper wurde mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und so von dem Oel getrennt, welches sich als Dimethylnaphtylamin zu erkennen gab.

Schon das Verhalten des festen Körpers gegen Alkali — Natronlauge veränderte ihn nicht — charakterisirte ihn als ein Ammoniumjodid; die Jodbestimmungen ergaben Zahlen, welche dem Trimethylnaphtylammoniumjodid entsprachen.

	Theorie	Versuch	
J	40.57	40.47	40.61

Das Jodid war über Schwefelsäure getrocknet worden, da es sich, bei 100° leicht zersetzt, wenn Spuren von Feuchtigkeit noch zugegen sind.

Zur weiteren Bestätigung wurde das Trimethylnaphtylammoniumjodid noch in das Platinsalz übergeführt; das Jodid wurde in Wasser gelöst und durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberchlorid in das gut krystallisirende Trimethylnaphtylammoniumchlorid, $C_{10}H_7(CH_3)NCl$, verwandelt. Die Analyse des Platinsalzes $PtCl_4+2(C_{10}H_7CH_3)_3(NCl)$ lieferte folgendes Resultat:

	Theorie	Versuch
Pt	25.29	25.45

Das Trimethylnaphtylammoniumjodid krystallisirt in schönen, grossen, schwach gelblich grün gefärbten, platten Nadeln, welche sich leicht in heissem und kaltem Wasser mit grünlicher Farbe lösen. Bei 164° (uncorr.) spaltet sich das Jodid in Dimethylnaphtylamin und Jodmethyl.

Es wurden noch Versuche angestellt, ob sich nicht bei einer höheren Temperatur, als bei 100°, oder bei Anwendung eines grossen

Ueberschusses von Jodmethyl eine schnellere und vollständigere Ueberführung des Dimethylnaphtylamins in das Trimethylnaphtylammoniumjodid bewirken lasse; in beiden Fällen war indessen das Ergebniss ein weniger günstiges, als das durch mehrtägiges Erhitzen von je 1 Mol. der beiden genannten Verbindungen bei 100° erzielte.

Trimethylnaphtylammoniumhydroxyd $C_{10}H_7(CH_3)_3N(OH)$.

Schliesslich wurde die Hydroxylverbindung dargestellt, indem eine wässerige Lösung des Trimethylnaphtylammoniumjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt wurde. Die wässerige Lösung wurde darauf eingedampft und hinterliess einen an der Luft zerfliesslichen Körper. Derselbe hatte einen stark basischen Charakter, zog beim Stehen schnell Kohlensäure an und bildete gut krystallisirende Salze.

Das Methylnaphtylamin habe ich vornehmlich zu dem Zweck dargestellt, um zu versuchen, ob man, von demselben ausgehend, auf dem nämlichen Wege zu höheren Homologen des Naphtylamins gelangen könne, den Hofmann und Martius bei der Darstellung der Homologen des Anilins aus Methylanilin eingeschlagen haben. Das Methylnaphtylamin scheint in der That durch Erhitzen in durchaus analoger Weise umgewandelt zu werden und behalte ich mir vor, der Gesellschaft über diese Versuche weitere Mittheilungen zu machen.

---

160. Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai: Ueber Abkömmlinge der Kaffeesäure und der Hydrokaffeesäure, sowie die Synthese der Kaffeesäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli 1877 von Hrn. Tiemann.)

Wir haben vor einiger Zeit mitgetheilt[1]), dass die Ferulasäure sich mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction synthetisch aus Vanillin darstellen lässt und auf die wahrscheinlichen Beziehungen der Ferulasäure zu der Kaffeesäure aufmerksam gemacht. Es ist uns inzwischen gelungen, den experimentellen Nachweis zu führen, dass die Ferulasäure eine Monomethylkaffesäure ist. Das häufige Auftreten von Protocatechusäure und Brenzcatechin unter den Zersetzungsproducten der durch pflanzenphysiologische Processe erzeugten Materie verleiht den höher gegliederten Verbindungen, welche mit den beiden genannten Substanzen in nahem Zusammenhange stehen, ein vermehrtes Interesse; wir haben daher die Kaffeesäure, welche, wie sich aus den von uns angestellten Versuchen ergiebt, unzweifelhaft der Protocatechureihe angehört, wie auch ihre Derivate etwas eingehender studirt und

---

[1]) Diese Berichte IX, 51, 416.

uns bemüht, möglichst einfache Wege zur Synthese dieser Verbindungen aufzufinden. Wir stellen im Folgenden die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate zusammen.

Acetvanillin

$$C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_3(COH).(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}C_2H_3O).$$

Wir haben vor einigen Jahren[1]) nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Vanillin Essigsäure-Acetvanillin $C_6H_3\left\{\begin{array}{l} O(C_2H_3O) \\ CH \\ OCH_3\,m \\ O(C_2H_3O)\,p \end{array}\right.$ neben Acetvanillin gebildet wird. Wir haben die letztere Verbindung damals nicht in völlig reinem Zustande dargestellt. Spätere Versuche haben gezeigt, dass Acetvanillin sich leicht bildet und ohne Mühe rein zu erhalten ist, wenn man 1 Mol. bei 100° getrockneten Vanillinnatriums mit einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Essigsäureanhydrid längere Zeit in Berührung lässt. Die Umsetzung der obigen Verbindungen in Acetvanillin und Natriumacetat tritt nur sehr allmählich ein und wird durch häufiges Umschütteln befördert. Die nach Verlauf von 10—12 Stunden abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers grosse, platte Nadeln von Acetvanillin, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in chemisch reinem Zustande gewonnen werden. Das Acetvanillin schmilzt bei 77°, also nur einige Grade niedriger als das Vanillin (81°), ist in Alkohol sowie Aether leicht und in Wasser nur sehr wenig löslich. Es verbindet sich mit Alkalibisulfiten zu Doppelverbindungen und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem oben erwähnten Essigsäure-Acetvanillin, welchem diese Eigenschaft nicht mehr zukommt. Das Vorhandensein der Acetylgruppe im Acetvanillin kann leicht durch die Bildung von Essigäther beim Erhitzen desselben mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Die Elementaranalyse der Verbindung ergab die folgenden Werthe:

		Theorie	Versuch
C_{10}	120	61.85 pCt.	61.56 pCt.
H_{10}	10	5.15 -	5.29 -
O_4	64	33.00 -	— -
	194	100.00 pCt.	

Acetferulasäure

$$C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_3(CH = CH - COOH)(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}C_2H_3O).$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch aus Acetvanillin (5 Gewichtstheilen), entwässertem Natriumacetat (5 Gewichts-

[1]) Diese Berichte VIII, 1143.

theilen) und Essigsäureanhydrid (15 Gewichtstheilen) in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 5—6 Stunden zum Sieden erhitzt. An Stelle von Acetvanillin kann man auch Vanillin anwenden, welches durch das anwesende Essigsäureanhydrid rasch in die erstere, Verbindung umgewandelt wird.

Dem Reactionsproduct fügt man Wasser hinzu und kocht einige Minuten, um das vorhandene Natriumacetat aufzulösen und das unangegriffene Essigsäureanhydrid zu Essigsäure zu zersetzen. Es scheidet sich dabei ein gelbes Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die fest gewordene, von der Flüssigkeit getrennte Masse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Bei dem Erkalten dieser Lösung scheiden sich feine, bei 196—197° schmelzende Nadeln aus, welche sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen zersetzen. Die so dargestellte Säure ist Acetferulasäure. Dieselbe entwickelt beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure den charakteristischen Geruch des Essigäthers und wird durch heisse Alkalilauge in ferulasaures und essigsaures Alkali zersetzt. Die chemische Natur der Acetferulasäure wird durch diese Zersetzungen genügend aufgeklärt; wir haben daher eine Analyse derselben unterlassen.

In die von der rohen Acetferulasäure abfiltrirte essigsaure Lösung gehen nur kleine Mengen dieser Verbindung über, welche daraus durch Schütteln mit Aether u. s. f. unschwer gewonnen werden.

Bei schlecht geleiteten Operationen enthält das Oel, welches sich beim Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser abscheidet, neben Acetferulasäure noch grössere Mengen unzersetzten Acetvanillins und zuweilen auch Essigsäure-Acetvanillin. In diesem Falle wird ein etwas verändertes Reinigungsverfahren der Acetferulasäure nothwendig. Zur Trennung der genannten drei Verbindungen von einander löst man das Gemisch in Aether auf. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Acetvanillin mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt und danach mit Sodalösung agitirt, welche die gebildete Acetferulasäure aufnimmt und in dem Aether Essigsäure-Acetvanillin neben harzigen Verunreinigungen zurückläßt. Aus der mit Salzsäure übersättigten alkalischen Lösung wird die Acetferulasäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Als wir zuerst Ferulasäure aus Vanillin darstellten, war es noch unbekannt, dass Benzaldehyd unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Zimmtsäure übergeht; auch waren die Einzelnheiten der Reaction, durch welche Cumarin sich synthetisch aus Salicylaldehyd darstellen lässt, noch nicht genügend aufgeklärt; die analoge Bildungsweise, sowie der Umstand, dass die vorhandenen Verunreinigungen die saure Natur der rohen Acetferulasäure nur wenig hervortreten liessen, haben uns

damals zu der Annahme geführt, dass dieselbe eine dem Cumarin analog zusammengesetzte Substanz sei. Durch neuere Versuche haben wir dargethan, dass unter den angegebenen Bedingungen von einer derartigen Verbindung keine Spur aus Vanillin gebildet wird.

Ferulasäure

$$C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_3(CH = CH - COOH)(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}H).$$

Die Acetferulasäure löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe auf. Wenn man die concentrirte Lösung einige Minuten kocht und danach Salzsäure hinzufügt, so entsteht zunächst eine milchige Trübung. Bei dem Abkühlen erstarren die in der Flüssigkeit fein vertheilten Oeltröpfchen zu einem Haufwerk dünner Krystallnadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die Verbindung in spröden, das Licht stark brechenden Prismen gewonnen, welche bei 168—169° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser ziemlich leicht und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Substanz besitzt deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften; die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie	Versuch
C_{10}	120	61.85 pCt.	61.95 pCt.
H_{10}	10	5.15 -	5.44 -
O_4	64	33.00 -	— -
	194	100.00 pCt.	

Die obige Säure stimmt in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gegen Reagentien mit der von Hlasiwetz und Barth [1]) aus *Asa foetida* isolirten Ferulasäure überein; nur der von uns beobachtete Schmelzpunkt (168—169°) weicht von den Angaben der genannten Forscher (153—154°) ab. Um die Frage nach der Identität der auf verschiedene Weise dargestellten beiden Verbindungen zu entscheiden, haben wir wiederholt Ferulasäure nach den Angaben von Hlasiwetz und Barth aus *Asa foetida* bereitet und gefunden, dass der Schmelzpunkt der im Organismus der *Ferula asafoetida* erzeugten Ferulasäure in völlig reinem Zustande ebenfalls bei 168—169° liegt.

Um jeden Zweifel an der Identität der natürlich und künstlich gebildeten Ferulasäure zu beseitigen, haben wir die erstere durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. s. f. in die Acetferulasäure übergeführt, welche in Bezug auf Schmelzpunkt (bei 196—197°), Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. völlig mit der bereits beschriebenen Verbindung übereinstimmte. Um uns von der Reinheit der aus natürlicher Ferulasäure gewonnenen Acetferulasäure zu überzeugen, haben wir dieselbe auch analysirt und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 65.

		Theorie	Versuch
C_{12}	144	61.02 pCt.	60.89 pCt.
H_{12}	12	5.08 -	5.42 -
O_5	80	33.90 -	— -
	236	100.00 pCt.	

Schliesslich haben wir gefunden, dass bei der Oxydation der aus natürlicher Ferulasäure dargestellten Acetferulasäure mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung Acetvanillinsäure neben Acetvanillin gebildet wird; die Identität der synthetisch erhaltenen und der in der *Asa foetida* vorkommenden Ferulasäure ist durch diese Versuche unzweifelhaft nachgewiesen.

Salze der Ferulasäure.

In der Ferulasäure ist sowohl der Wasserstoff des Carboxyls als auch des Phenolhydroxyls durch Metalle zu ersetzen; sie bildet daher zwei Reihen von Salzen.

Ein primäres Ammoniaksalz der Ferulasäure $C_{10}H_9(NH_4)O_4$ ist beim freiwilligen Verdunsten ihrer ammoniakalischen Lösung bereits von Hlasiwetz und Barth erhalten worden.

Die nämlichen Forscher haben durch Hinzufügen concentrirter alkoholischer Kalilauge zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der Säure das secundäre Kaliumsalz derselben $C_{10}H_8K_2O_4$ dargestellt. Es scheidet sich dabei aus der Lösung als gelbe Krystallmasse ab.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Ferulasäure sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der Alkalisalze sind gelb gefärbt.

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure ruft Silbernitrat einen weissen, namentlich bei dem Erhitzen rasch schwarz werdenden Niederschlag hervor, Bleiacetat erzeugt darin eine gelbweisse, in Essigsäure leicht lösliche voluminöse Fällung; auf Zusatz von Kupfersulfat scheidet sich ein schmutzig grünes Kupfersalz aus, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löst.

Wässerige Lösungen der Ferulasäure geben mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag und färben Fehling'sche Lösung grün, scheiden daraus aber erst beim Erhitzen Kupferoxydul ab. Höllensteinlösung wird nur bei längerem Kochen durch eine wässerige Lösung von Ferulasäure reducirt.

Hydroferulasäure

$$C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOH)(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}H).$$

Die synthetische Bildungsweise der Ferulasäure liess voraussehen, dass dieselbe eine hydroxylirte, methoxylirte Zimmtsäure sei. In diesem Falle musste die Ferulasäure bei der Einwirkung reducirender Agentien in eine zwei Wasserstoffatome mehr enthaltende Verbindung (Hydro-

ferulasäure) übergehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung in willkommener Weise bestätigt.

Wenn man Ferulasäure (2 Gr.) mit Wasser (50—60 Gr.) und überschüssigem Natriumamalgam 1—1½ Stunden auf dem Wasserbade digerirt, die erhaltene, vom Quecksilber getrennte, gelbe Lösung mit Salzsäure übersättigt und nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt, so bleibt bei dem Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gewinnt man die neue Säure in mikroskopischen Tafeln, welche bei 89—90° schmelzen.

Die Säure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser etwas schwieriger löslich. Die Analyse der reinen Verbindung ergab das folgende Resultat:

		Theorie	Versuch
C_{10}	120	61.23 pCt.	61.31 pCt.
H_{12}	12	6.12 -	6.65 -
O_4	64	32.65 -	— -
	196	100.00 pCt.	

sie wird dadurch als Hydroferulasäure erkannt.

Das Phenolhydroxyl und die Methoxylgruppe stehen in der Ferulasäure und Hydroferulasäure zur Kohlenstoffseitenkeite in der nämlichen relativen Stellung, wie in dem Vanillin, aus welchem diese Säuren dargestellt werden können. Die Ferulasäure kann demnach auch als eine parahydroxylirte, metamethoxylirte Zimmtsäure und die Hydroferulasäure als eine parahydroxylirte, metamethoxylirte Hydrozimmtsäure bezeichnet werden.

Salze der Hydroferulasäure.

Die Hydroferulasäure bildet wie die Ferulasäure neutrale und basische Salze.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Hydroferulasäure sind in Wasser leicht löslich. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Hydroferulasäure erzeugt Silbernitrat einen weissen, beim Erhitzen schnell schwarz werdenden Niederschlag; auch Bleiacetat bringt eine weisse Fällung hervor; durch Kupfersulfat wird nur aus sehr concentrirter Lösung ein bläulich weisses Kupfersalz gefällt, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure).

Dimethylkaffeesäure (Methylferulasäure) aus Kaffeesäure und Ferulasäure

$$C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_3(CH = CH - COOH)(\overset{m.p}{O}CH_3)_2.$$

Die Ferulasäure muss, wenn man das Methyl ihrer Methoxylgruppe gegen Wasserstoff vertauscht, in eine dihydroxylirte Zimmtsäure über-

gehen, welche den Protocatechusäurerest $C_6H_3\begin{cases}C\equiv\\OH\\OH\end{cases}$ enthält und in welcher also das eine der beiden Phenolhydroxyle in der Metastellung, das andere in der Parastellung zur Kohlenstoffseitenkette steht.

Wir haben versucht, diese Umwandlung durch Digeriren von Ferulasäure mit Salzsäure unter Druck und bei höherer Temperatur zu bewirken, dabei aber bis jetzt nur Producte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung erhalten.

Umgekehrt muss eine sich von der Protocatechusäure ableitende dihydroxylirte Zimmtsäure in Ferulasäure verwandelt werden, wenn man den Wasserstoff der in der Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette befindlichen Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt, und endlich müssen identische Verbindungen erhalten werden, wenn man entweder diese Substitution in beiden Phenolhydroxylen der der Protocatechureihe angehörigen Dioxyzimmtsäure vornimmt oder in das Phenolhydroxyl der Ferulasäure an Stelle von Wasserstoff Methyl einschiebt.

Wir haben diesen Weg eingeschlagen, um zu entscheiden, ob eine seit längerer Zeit bekannte Dioxyzimmtsäure, nämlich die zuerst von Hlasiwetz[1]) aus der Kaffeegerbsäure dargestellte Kaffeesäure, in der soeben erläuterten Beziehung zur Ferulasäure steht, was wahrscheinlich war, da die Kaffeesäure beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt wird.

Zu dem Ende wurden 1) 1 Mol. reiner Kaffeesäure, 3 Mol. Kaliumhydrat und 3 Mol. Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung 3—4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 120° digerirt und 2) 1 Mol. Ferulasäure, 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl nach Zusatz von Methylalkohol der nämlichen Behandlung unterworfen. Das durch Abdampfen von Methylalkohol befreite Reactionsproduct wurde in dem einen, wie in dem anderen Falle mit Aether ausgezogen. Die erhaltenen ätherischen Lösungen schüttelten wir, um etwa vorhandene zusammengesetzte Aether von noch sauren Eigenschaften (kaffeesauren, isoferulasauren, ferulasauren Methyläther) daraus zu entfernen, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumhydrat und destillirten danach den Aether ab. Es hinterblieben dabei neutrale Aether als gelbe Oele, welche zur Gewinnung der methylirten Säuren mit Alkali verseift wurden etc.

Die auf diese Weise aus der Ferulasäure und Kaffeesäure dargestellten Verbindungen sind vollständig identisch; die Ferulasäure wird durch diesen Versuch als Monomethylkaffeesäure charakterisirt, und die durch vollständige Methylirung auf dem einen oder anderen Wege

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 221.

erhaltene neue Säure muss als Dimethylkaffeesäure oder als Methylferulasäure bezeichnet werden.

Die Dimethylkaffeesäure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in atlasglänzenden Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 180—81° liegt. Sie ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Die mit der neuen Verbindung angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

a) Dimethylkaffeesäure aus Kaffeesäure
b) - aus Ferulasäure

	Theorie		Versuch a.	Versuch b.
C_{11}	132	63.46 pCt.	63.34 pCt.	63.51 pCt.
H_{12}	12	5.77 -	6.00 -	6.12 -
O_4	64	30.77 -	—	—
	208	100.00 pCt.		

Salze der Dimethylkaffeesäure.

Die Dimethylkaffeesäure ist, da darin nur der Wasserstoff des Carboxyls durch Metalle ersetzt wird, eine einbasische, einatomige Säure. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich. In einer wässerigen Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes erzeugt Silbernitrat einen weissen, in Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag, welcher sich selbst bei längerem Kochen nicht schwärzt. Bleiacetat bringt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine weisse, in Essigsäure schwer lösliche Fällung hervor, und durch Kupfersulfat wird ein hellgrünes Kupfersalz gefällt, das sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst.

Hydrodimethylkaffeesäure.

$$C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_3(CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOH)(\overset{m.p}{O}CH_3)_2.$$

Um die Identität der aus Ferulasäure und Kaffeesäure dargestellten Dimethylkaffeesäuren noch weiter nachzuweisen, haben wir die eine wie die andere Säure nach dem bereits bei der Darstellung der Hydroferulasäure beschriebenen Verfahren in ihr Hydroderivat übergeführt und auf beiden Wegen die nämliche Hydrodimethylkaffeesäure erhalten.

Die Hydrodimethylkaffeesäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in krystallwasserhaltigen, feinen Nadeln gewonnen, welche ihr Krystallwasser schon bei längerem Liegen an der Luft verlieren. Die reine, von Krystallwasser befreite Säure schmilzt bei 96—97° zu einem Oele, welches bei 60° wieder erstarrt.

Die von der, längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gemachte Verbrennung lieferte das folgende Ergebniss:

		Theorie	Versuch
C_{11}	132	62.86 pCt.	62.88 pCt.
H_{14}	14	6.67 -	7.25 -
O_4	64	30.47 -	—
	210	100.00 pCt.	

Salze der Hydrodimethylkaffeesäure.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Hydrodimethylkaffeesäure sind in Wasser leicht löslich.

Silbernitrat fällt aus einer wässerigen, mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Hydrodimethylkaffeesäure ein weisses Silbersalz, welches sich aus viel siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt. Bleiacetat erzeugt weder in neutralen, noch in ammoniakalischen Lösungen der hydrodimethylkaffeesauren Salze einen deutlichen Niederschlag (Unterschied von der Dimethylkaffeesäure).

Isoferulasäure

$$C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_3(CH = CH \cdots COOH)(\overset{m}{O}H)(\overset{p}{O}CH_3).$$

Die Theorie lässt voraussehen, dass aus der Kaffeesäure zwei verschiedene Monomethylkaffeesäuren entstehen können, je nachdem der Wasserstoff des in der Para- oder Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette befindlichen Hydroxyls durch Methyl ersetzt wird. Die eine dieser Monomethylkaffeesäuren ist, wie schon bemerkt, die Ferulasäure, deren Constitution bereits erläutert worden ist. Um zu entscheiden, ob diese oder die damit isomere paramethoxylirte, metahydroxylirte Zimmtsäure sich bei der partiellen Methylirung der Kaffeesäure bildet, haben wir Kaffeesäure in methylalkoholischer Lösung mit einer zur vollständigen Methylirung ungenügenden Menge Kaliumhydrat und Jodmethyl (1 Mol. Kaffeesäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl) 3—4 Stunden bei 120° in zugeschmolzenen Röhren digerirt. Nach der Verjagung des Methylalkohols wurde das Reactionsproduct mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, wie bei der Darstellung der Dimethylkaffeesäure aus Kaffeesäure, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Von letzterer wird der gebildete monomethylkaffeesaure Methyläther aufgenommen, während in dem Aether gleichzeitig gebildeter dimethylkaffeesaurer Methyläther zurückbleibt. Die erstere Verbindung entsteht auch bei der oben beschriebenen Bereitung der Dimethylkaffeesäure aus Kaffeesäure in geringer Menge und kann unschwer aus der alkalischen Lösung gewonnen werden, mit welcher die ätherische Lösung des Rohproducts geschüttelt wurde. Diese erhitzt man in dem einen wie in dem anderen Falle zur Verseifung des darin vorhandenen monomethylkaffeesauren Methyläthers kurze Zeit zum Sieden, lässt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Es wird

dadurch ein dunkelgefärbtes Harz ausgeschieden. Um daraus eine reine Verbindung zu gewinnen, lösten wir dasselbe in kochendem Wasser, und fügten einige Tropfen Bleiacetat und Schwefelwasserstoff hinzu. Von dem dadurch entstandenen Niederschlage, welcher den grössten Theil der färbenden Verunreinigungen enthält, wurde abfiltrirt, und die noch siedend heisse Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat vom Schwefelbleiniederschlage wurde behufs vollständiger Entfärbung mit Thierkohle digerirt, von der Thierkohle getrennt und darauf zur Abkühlung bei Seite gestellt. Es schied sich dabei eine von der Ferulasäure durchaus verschiedene Säure in dünnen platten Nadeln ab. Der obige Reinigungsprocess muss wiederholt werden, wenn man nicht alsbald rein weisse Krystalle erhält.

Die reine Verbindung schmilzt bei 211 — 212°, sie ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Elementaranalyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie	Versuch
C_{10}	120	61.85 pCt.	61.89 pCt.
H_{10}	10	5.15 -	5.37 -
O_4	64	33.00 -	—
	194	100.00 pCt.	

Die neue Säure wird dadurch als Monomethylkaffeesäure charakterisirt. Da sie aus der Kaffeesäure entstanden und verschieden von der Ferulasäure, der parahydroxylirten, metamethoxylirten Zimmtsäure ist, kann sie nur eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Zimmtsäure sein; wir haben sie als Isoferulasäure bezeichnet.

Salze der Isoferulasäure.

Die Isoferulasäure bildet wie die Ferulasäure zwei Reihen von Salzen.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; ihre Lösung ist farblos (Unterschied von der Ferulasäure). Die Erdalkalisalze sind schön krystallisirte Verbindungen und in Wasser etwas schwieriger löslich, als die entsprechenden Salze der Ferulasäure.

Aus genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen der Säure fällt Bleiacetat einen weissen voluminösen Niederschlag, Silbernitrat ein weisses Silbersalz, welches sich erst bei längerem Erhitzen bräunt, und Kupfersulfat ein weissgrünes Kupfersalz, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst. Die Salze der Isoferulasäure sind im Allgemeinen beständiger als die Salze der Ferulasäure; auch auf Fehlingsche Lösung wirkt Isoferulasäure nicht so schnell zersetzend ein, wie die Ferulasäure.

Hydroisoferulasäure

$$C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOH)(O^mH)(O^pCH_3).$$

Die Isoferulasäure ist durch Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam leicht in Hydroisoferulasäure überzuführen. Dieselbe ist unschwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt bei dem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in feinen, weissen Nadeln. Die reine Säure schmilzt bei 146° zu einem Oele, welches bei 130° wieder erstarrt.

Die damit angestellte Elementaranalyse lieferte das folgende Ergebniss:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	61.23 pCt.	61.15 pCt.
H_{12}	12	6.12 -	7.00 -
O_4	64	32.65 -	—
	196	100.00 pCt.	

Salze der Hydroisoferulasäure.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Hydroisoferulasäure sind in Wasser leicht löslich. Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten wässerigen Lösung der Säure fällt Silbernitrat ein weisses Silbersalz, welches sich bei längerem Kochen schwärzt, sich aber aus verdünnter, siedender Essigsäure, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt. Bleiacetat bringt in der neutralen Lösung nur eine geringe Trübung hervor, auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich ein flockiges, basisches, in überschüssiger Essigsäure leicht lösliches Bleisalz aus.

Durch Kupfersulfat wird aus der obigen Lösung ein weissgrünes Kupfersalz gefällt, das sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst.

Synthese der Kaffeesäure.

Die durch die vorstehenden Versuche nachgewiesenen Beziehungen der Kaffeesäure zu der Ferulasäure und Protocatechusäure liessen voraussehen, dass das Diacetylderivat der zuerstgenannten Säure mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction aus Protocatechualdehyd darzustellen sei. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Diacetkaffeesäure aus Kaffeesäure

$$C_{13}H_{12}O_6 = C_6H_3(CH \cdots CH \cdots COOH)(O^mC_2H_3{}^pO)_2.$$

Um mit Sicherheit zu constatiren, dass auf dem soeben angegebenen Wege in der That Diacetkaffeesäure gebildet werde, haben wir diese zunächst aus der Kaffeesäure dargestellt. Zu dem Ende erhitzten wir Kaffeesäure einige Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zum Siedepunkt des letzteren, kochten das Reactions-

product mit Wasser aus und reinigten die sich beim Erkalten ausscheidende, rohe Diacetkaffeesäure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Die Diacetkaffeesäure wird so in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche in Wasser nur sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich sind. Die reine Verbindung beginnt bei 170° sich zusammenzuziehen und schmilzt bei 190—191° zu einem dunkel gefärbten Oele.

Wässerige Lösungen der Diacetkaffeesäure geben mit Eisenchlorid keine Reaction mehr.

Diacetkaffeesäure aus Protocatechualdehyd.

Behufs Darstellung der obigen Verbindung aus Protocatechualdehyd wurden 2 Theile des letzteren mit 2 Theilen frisch geschmolzenen Natriumacetats und 6 Theilen Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das mit Wasser ausgekochte Reactionsproduct wurde von ausgeschiedenen, harzigen Zersetzungsproducten abfiltrirt; bei dem Erkalten des Filtrats schied sich unreine Diacetkaffeesäure aus, die in der bereits angegebenen Weise gereinigt wurde.

Dieselbe stimmte mit der aus Kaffeesäure dargestellten Diacetkaffeesäure in allen Eigenschaften vollständig überein. Bei der damit angestellten Elementaranalyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie	Versuch
C_{13}	156	59.09 pCt.	58.68 pCt.
H_{12}	12	4.54 -	4.88 -
O_6	96	36.37 -	— -
	264	100.00 pCt.	

Die Diacetkaffeesäure geht bei dem Erhitzen mit Kalilauge in Kaffeesäure über. Die aus der synthetischen Diacetkaffeesäure gewonnene Kaffeesäure erwies sich vollständig identisch mit der natürlichen Kaffeesäure, so namentlich in dem Verhalten gegen Eisenchlorid. Bei dieser Gelegenheit machen wir darauf aufmerksam, dass Protocatechusäure, Alphahomoprotocatechusäure und Kaffeesäure sich gegen Eisenchlorid zwar ähnlich verhalten, dass aber bei einem genauen Vergleich zwischen den Reactionen der einzelnen Säuren gleichwohl deutliche Unterschiede zu constatiren sind. Durch Eisenchlorid wird eine wässerige Lösung von Protocatechusäure ziemlich dunkelgrün, von Alphahomoprotocatechusäure heller grün und von Kaffeesäure grasgrün gefärbt. Die Färbungen gehen auf Zusatz von Sodalösung oder Ammoniak in allen drei Fällen durch Blau in Rothviolett über; in den alkalischen Lösungen zeigt Alphahomoprotocatechusäure, und noch mehr Kaffeesäure dunklere Farbentöne als die Protocatechusäure.

161. Nagajosi Nagai: Ueber Diacetalphahomoprotocatechusäure.

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

Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung theile ich noch ein Resultat mit, welches ich bei dem weiteren Arbeiten mit Alphahomoprotocatechusäure erhalten habe.

Diacetalphahomoprotocatechusäure

$$C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(CH_2.COOH)(O\overset{m.p}{C_2H_3}O).$$

Man gewinnt diese Verbindung, wenn man reine Alphahomoprotocatechusäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 3 bis 4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Man kocht das Reactionsproduct mit Wasser aus, filtrirt von unlöslichen harzigen Zersetzungsproducten ab und lässt das Filtrat erkalten. Es erstarrt dabei zu einem Krystallbrei. Die Verbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im reinen Zustande gewonnen. Die so dargestellte Diacetalphahomoprotocatechusäure bildet Aggregate mikroskopischer Krystalle; sie ist in reinem, essigsäurefreiem Wasser sehr schwer löslich, leichter löslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 89—90°. Eine wässerige Lösung der Diacetalphahomoprocatechusäure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction mehr, die in der Säure vorhandenen Acetylgruppen lassen sich leicht durch Erhitzen der Verbindung mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure constatiren; es entwickelt sich dabei ein deutlicher Geruch nach Essigäther. Die von der reinen Säure gemachte Verbrennung führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie	Versuch
C_{12}	144	57.14 pCt.	57.33 pCt.
H_{12}	12	4.76 -	5.13 -
O_6	96	38.10 -	—
	252	100.00 pCt.	

Weiter hatte ich gehofft, durch partielle Methylirung der Alphahomoprotocatechusäure ein Homologon der Isovanillinsäure darstellen zu können. Diese Versuche haben jedoch nicht das erwartete Ergebniss geliefert; ich habe dabei als Reactionsproduct nur die von Tiemann und Matsmato[1]) bereits beschriebene Dimethylalphahomoprotocatechusäure (Alphahomoveratrinsäure) erhalten. Ich bin mit Versuchen, beschäftigt die gesuchte Alphahomoisovanillinsäure durch eine partielle Entmethylirung der Alphahomoveratrinsäure darzustellen.

[1]) Diese Berichte XI, 148.

162. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Glieder der Protocatechureihe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXV; eingegangen am 26. März.)

Als Glieder der Protocatechureihe habe ich bei meinen bisherigen Untersuchungen alle die Verbindungen bezeichnet, welche den Rest der Protocatechusäure $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C\equiv\\ O\text{---}\\ O\text{---}\end{matrix}\right.$ enthalten. Dieselben werden, soweit sie zur Zeit studirt sind, zweckmässig eingetheilt:

1) in Glieder der Protocatechusäurereihe im engeren Sinne, in deren Kohlenstoffseitenkette nur ein Kohlenstoffatom $\text{---}C\equiv$ vorhanden ist,

2) in Glieder der Alphahomoprotocatechusäurereihe, in deren Kohlenstoffseitenkette der Kohlenwasserstoffrest $\text{---}CH_2\text{---}C\equiv$ angenommen werden muss,

3) in Glieder der Hydrokaffeesäurereihe, deren Kohlenstoffseitenkette den Kohlenwasserstoffrest $\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}C\equiv$ enthält, und

4) in Glieder der Kaffeesäurereihe, in deren Kohlenstoffseitenkette der ungesättigte Kohlenwasserstoffrest $\text{---}CH{=}CH\text{---}C\equiv$ sich findet.

Wenn man nach diesem Princip die bis jetzt bekannten Säuren der Protocatechureihe ordnet, so gelangt man zu der umstehenden Zusammenstellung.

Zwei zu den Gliedern der Protocatechureihe im weiteren Sinne ebenfalls zählende Säuren, welche keiner der obigen vier Classen von Verbindungen angehören, sind die Veratroylcarbonsäure

$$C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})_2\,CO\text{---}COOH \text{ [Schmpkt. 138—139°] [1])}$$

und die von Fittig und Remsen zuletzt untersuchte Piperinsäure

$$C_6H_3\left(\begin{matrix}mO\\ pO\end{matrix}\!\!>CH_2\right)CH{=}CH\text{---}CH{=}CH\text{---}COOH \text{ [Schmpkt. 216–217°].}$$

In der zweiten und dritten Columne sind die nächsten Homologen der Verbindungen der ersten Reihe aufgeführt; die Säuren der vierten Reihe stehen zu denen der dritten Reihe in demselben Verhältniss, wie die Acrylsäure zur Propionsäure oder wie die Zimmtsäure zur Phenylpropionsäure.

Wie aus der umstehenden Zusammenstellung erhellt, zeigt sich ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn man in den homologen Reihen aufsteigt; man bemerkt dagegen ein allgemeines Steigen der Schmelzpunkte, wenn man von den Gliedern der Hydrokaffeesäurereihe zu denen der Kaffeesäurereihe übergeht. Weiter ist ersichtlich, dass von den monomethylirten Säuren der obigen Gruppe,, diejenigen, deren

[1]) Diese Berichte, XI, 142.

Protocatechusäurereihe im engeren Sinne	Alphahomoprotocatechusäurereihe
Protocatechusäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OH})_2COOH$ Schmpkt. 199°	Alphahomoprotocatechusäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OH})_2CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 127°
Vanillinsäure $C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})COOH$ Schmpkt. 207°	Alphahomovanillinsäure $C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 142 - 143°
Acetvanillinsäure $C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OC_2H_3O})COOH$ Schmpkt. 142°	Acetalphahomovanillinsäure $C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OC_2H_3O})CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 140°
Isovanillinsäure $C_6H_3(\overset{m}{OH})(\overset{p}{OCH_3})COOH$ Schmpkt. 250°	Alphahomoisovanillinsäure unbekannt
Acetisovanillinsäure $C_6H_3(\overset{m}{OC_2H_3O})(\overset{p}{OCH_3})COOH$ Schmpkt. 206 – 207°	Acetalphahomoisovanillinsäure unbekannt
Veratrinsäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})COOH$ Schmpkt. 174—175°	Alphahomoveratrinsäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})_2CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 98—99°
Diacetprotocatechusäure unbekannt	Diacetalphahomoprotocatechusäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OC_2H_3O})CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 89—90°
Piperonylsäure [1] $C_6H_3\left(\begin{matrix}pO\\pO\end{matrix}\!\!>CH_2\right)COOH$ Schmpkt. 228° (von Fittig)	—

[1]) Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 155. Zeitschr. Chem.

der

Hydrokaffeesäurereihe	Kaffeesäurereihe
Hydrokaffeesäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OH})_2CH_2\cdots CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. nicht bestimmt	Kaffeesäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OH})_2CH{=}{=}CH\cdots COOH$ zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne einen charakteristischen Schmelzpunkt zu zeigen.
Hydroferulasäure $C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 89—90°	Ferulasäure $C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})CH{=}{=}CH\cdot COOH$ Schmpkt. 168—169°
Acethydroferulasäure unbekannt	Acetferulasäure $C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OC_2H_3O})CH{=}{=}CH\cdots COOH$ Schmpkt. 196—197°
Hydroisoferulasäure $C_6H_3(\overset{m}{OH})(\overset{p}{OCH_3})CH_2\cdots CH_2\cdots COOH$ Schmlzpkt. 146°	Isoferulasäure $C_6H_3(\overset{m}{OH})(\overset{p}{OCH_3})CH{=}{=}CH\cdots COOH$ Schmpkt. 211—212°
Acethydroisoferulasäure unbekannt	Acetisoferulasäure unbekannt
Hydrodimethylkaffeesäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})_2CH_2\cdots CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 96—97°	Dimethylkaffesäure $C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})_2CH{=}{=}CH\cdots COOH$ Schmpkt. 180—181°
Diacethydrokaffeesäure unbekannt	Diacetkaffeesäure Schmpkt. 190—191°
—	—

Protocatechylreihe:

Homobrenzcatechin [1])	Protocatechylalkohol	Protocatechualdehyd [2])	Protocatechusäure
$C_6H_3(\overset{m.p}{OH})_2CH_3$	unbekannt	$C_6H_3(\overset{m.p}{OH})_2COH$ Schmpkt. 150°	$C_6H_3(\overset{m.p}{OH})_2COOH$ Schmpkt. 199°

Vanillylreihe:

Kreosol	Vanillylalkohol [3])	Vanillin	Vanillinsäure
$C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})CH_3$ Sdpkt. 220°	$C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})CH_2(OH)$ Schmpkt. 103—105°	$C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})COH$ Schmpkt. 81°	$C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})COOH$ Schmpkt. 207°

Veratrylreihe:

Methylkreosol [4])	Veratrylalkohol	Veratrylaldehyd [5]) [Methylvanillin]	Veratrinsäure
$C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})_2CH_3$ Sdpkt. 214—218°	unbekannt	$C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})_2COH$ Schmpkt. 42—43°	$C_6H_3(\overset{m.p}{OCH_3})_2COOH$ Schmpkt. 174—175°

Piperonylreihe:

Methylenhomobrenzcatechin	Piperonylalkohol [6])	Piperonal [7])	Piperonylsäure
unbekannt	$C_6H_3\left(\begin{matrix}mO\\pO\end{matrix}\!>CH_2\right)CH_2OH$ Schmpkt. 51°	$C_6H_3\left(\begin{matrix}mO\\pO\end{matrix}\!>CH_2\right)COH$ Schmpkt. 37°	$C_6H_3\left(\begin{matrix}mO\\pO\end{matrix}\!>CH_2\right)COOH$ Schmpkt 228°

Coniferylreihe:

Eugenol	Coniferylalkohol	Ferulaaldehyd	Ferulasäure
$C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})C_2H_5$ Sdpkt. 248°	$C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})C_2H_4(OH)$ Schmpkt. 74—75°	unbekannt	$C_6H_3(\overset{m}{OCH_3})(\overset{p}{OH})-C_2H_2-COOH$ Schmpkt. 168—169°

Methoxyl der Kohlenstoffseitenkette gegenüber die Parastellung einnimmt, durchgehend höher schmelzen, als diejenigen, deren Methoxyl die Metabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette zeigt. Keineswegs lässt sich aber aus den bisher erhaltenen Resultaten folgern, dass dem gleichen Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen miteinander nahe verwandten Verbindungen oder dem gleichen Unterschiede in der molecularen Anordnung der denselben gemeinsamen Atomgruppen immer der nämliche Unterschied in den Schmelzpunkten entspreche.

Von einer jeden der oben angeführten Säuren leitet sich ein Aldehyd, ein Alkohol und eine durch Umwandlung des Carboxyls der Säure in Methyl entstehende Verbindung ab, welche letztere zu der betreffenden Säure in demselben Verhältniss steht, wie z. B. der Kohlenwasserstoff Aethan zu der Essigsäure. Es ergiebt sich so eine grössere Anzahl neuer Verbindungsreihen, von denen eine jede vier Glieder zählt. Von diesen Reihen sind die vorstehenden mehr oder weniger vollständig untersucht:

Constitution des Eugenols.

In einer früheren Abhandlung[8]) habe ich die Gründe dargelegt, welche dafür sprechen, dass die Kohlenstoffseitenkette des Eugenols nach der Formel $-CH=CH-CH_3$ und die des Coniferylalkohols nach der Formel $-CH=CH-CH_2OH$ zusammengesetzt ist. Nur wenn diese Voraussetzungen zutreffen, darf man in dem oben erläuterten Sinne Eugenol, Coniferylalkohol und Ferulasäure als Glieder ein und derselben Reihe, für welche ich den Namen „Coniferylreihe" vorgeschlagen habe, ansprechen.

Die obige Constitution der C_3H_5-Gruppe des Eugenols ist zuerst

---

[1]) Zuletzt untersucht: Diese Berichte X, 210.

[2]) Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 149. Haarmann und Tiemann u. s. f., diese Berichte VII, 620. IX, 1269.

[3]) Diese Berichte VIII, 1126. IX, 415.

[4]) Ebendaselbst VIII, 1137.

[5]) Der Schmelzpunkt des Methylvanillins ist von mir früher (diese Berichte VIII, 1135) bei 15—20° angegeben worden, während Beckett und Alder Wright (Chem. Soc. J. 1876, I, 146) den Schmelzpunkt des aus der Opiansäure dargestellten Methylvanillins bei 41° beobachtet haben. Einer genauen Schmelzpunktsbestimmung stellten sich bei meiner ersten Untersuchung, welche während des Hochsommers ausgeführt wurde, Schwierigkeiten entgegen. Neuere mit einem, in der Winterkälte scharf abgepressten Präparate angestellte Versuche haben gezeigt, dass das aus Vanillin gewonnene Methylvanillin nahezu übereinstimmend mit den Angaben Beckett und Alder Wright's bei 42—43° schmilzt.

[6]) Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 138.

[7]) Fittich und Mielch, Ann. Chem. Pharm. CLII, 37. Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 155.

[8]) Diese Berichte IX, 409.

von Erlenmeyer und Wassermann[1]) aus der Bildung von Essigsäure bei der Oxydation des Eugenols und des Aethyleugenols unter der Voraussetzung gefolgert worden, dass Essigsäure unter den angegebenen Bedingungen nur aus solchen organischen Verbindungen entstehen könne, in denen die Gruppe CH_3---C vorgebildet enthalten sei. Später hat Erlenmeyer[2]) selbst gezeigt, dass Essigsäure auch unter den Oxydationsproducten von Salicylsäure und Metoxybenzoësäure auftritt. Diese Säuren enthalten die Gruppe CH_3---C nicht.

Es folgt mithin aus diesen Versuchen, dass die obige Voraussetzung keine allgemein zutreffende ist. Auch aus der Bildung von Essigsäure aus Eugenol kann daher nicht mehr mit Sicherheit gefolgert werden, dass die Kohlenstoffseitenkette desselben nach der Formel ---CH=CH---CH_3 zusammengesetzt ist.

Da die von Nagai und mir nachgewiesene Bildung von Acetalphahomovanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)CH_2$---COOH[3]) aus Aceteugenol mit der soeben angeführten Zusammensetzung der Kohlenstoffseitenkette dieser Verbindung nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen ist, so glaubt Erlenmeyer die obige Formel verwerfen zu müssen und spricht die C_3H_5-Gruppe des Eugenols nunmehr als eine Allylgruppe ---CH_2---CH=CH_2 an. Das in vieler Beziehung gleiche Verhalten des Eugenols, des Coniferylalkohols und der Ferulasäure, die Bildung von Vanillin bei einer geeigneten Oxydation aller dieser Verbindungen, welche anscheinend in gleicher Weise, wie die Bildung von Benzaldehyd und Anisaldehyd bei der Oxydation von Zimmtsäure resp. Anethol erfolgt und auf eine gleichartige Anordnung der Kohlenstoffatome in den Seitenketten dieser Verbindung hindeutet, der Umstand also, dass die neue Formel des Eugenols allen diesen Beziehungen nicht Rechnung trägt, sowie endlich die von Matsmato und mir[4]) vor einigen Monaten nachgewiesene Bildung von Veratroylcarbonsäure $C_6H_3(OCH_3)_2CO$---COOH aus Methyleugenol, welche bei Annahme einer Allylgruppe CH_2---CH=CH_2 in dieser Verbindung nur schwierig zu deuten ist, haben mich bis jetzt verhindert, den gleichen Schluss zu ziehen.

Ich glaube die bisher angenommene Formel des Eugenols um so weniger verwerfen zu sollen, als aus derselben auch die Bildung von Alphahomovanillinsäure leicht zu erklären ist, wenn man annimmt, dass das Wasser sich an den bei der Aboxydation von Aceteugenol u. s. f. eintretenden Reactionen betheiligt. Durch diese Annahme, welche ebenfalls von Erlenmeyer[5]) bereits angedeutet, aber damals

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 366.
[2]) Diese Berichte IX, 273.
[3]) Ebendaselbst X, 201.
[4]) Ebendaselbst XI, 141.
[5]) Ebendaselbst X, 630.

für unwahrscheinlich erklärt worden ist, wird, wie es scheint, auch auf die leichte Bildung aromatischer Aldehyde aus Substanzen, welche sich von dem Phenylpropylen C_6H_3---CH=CH---CH_3 ableiten, ein Streiflicht geworfen.

Es erhellt dies aus dem folgenden Schema, bei welchem ich, behufs Abkürzung der Formeln, den mit der C_3H_5-Gruppe im Aceteugenol, Methyleugenol u. s. f. verbundenen aromatischen Rest mit R bezeichnet habe, zumal es sich in dem vorliegenden Falle ausschliesslich um Umwandlungen der Kohlenstoffseitenkette dieser Verbindungen handelt.

Es können entstehen aus:

$$R\text{---}CH{=}CH\text{---}CH_3 + H_2O = R\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2\text{---}CH_3$$

oder $R\text{---}CH_2\text{---}CH(OH)\text{---}CH_3$.

Die letzteren beiden Verbindungen werden bei der Oxydation zunächst übergehen in:

1) $R\text{---}CH(OH)\text{---}CH_2\text{---}CH_3 + O = R\text{---}CO\text{---}CH_2\text{---}CH_3 + H_2O$
2) $R\text{---}CH_2\text{---}CH(OH)\text{---}CH_3 + O = R\text{---}CH_2\text{---}CO\text{---}CH_3 + H_2O$

Die in der zweiten Phase der Reaction entstehenden Substanzen würden Ketone sein, welche einerseits der aromatischen, andrerseits der fetten Reihe angehören. So zusammengesetzte Verbindungen werden, wie neuerdings besonders Hunaeus und Zincke[1]) gezeigt haben, bei Einwirkung starker chemischer Agentien unter Wasseraufnahme leicht zu aromatischen Aldehyden zersetzt. Die Bildung der letzteren würde in den vorliegenden Fällen durch folgende Gleichungen zu veranschaulichen sein:

1) $R\text{---}CO\text{---}CH_2\text{---}CH_3 + H_2O = R\text{---}COH + CH_3\text{---}CH_2OH$
2) $R\text{---}CH_2\text{---}CO\text{---}CH_3 + H_2O = R\text{---}CH_2\text{---}COH + CH_3OH$.

Wenn oxydirende Agentien zugegen sind, werden an Stelle des Aethyl- und Methylalkohols deren Oxydationsproducte Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure auftreten. Findet bei der Spaltung der ketonartigen Verbindung gleichzeitig eine Oxydation statt, so wird man nicht die Aldehyde R---COH und R---CH_2---COH, sondern die denselben entsprechenden Säuren R---COOH und R---CH_2---COOH erhalten. Nimmt man endlich an, dass die sogenannte doppelte Bindung der Verbindung R---CH=CH---CH_3 bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels dadurch gelöst wird, dass gleichzeitig Sauerstoff und die Bestandtheile des Wassers, d. h. zwei Hydroxylgruppen sich damit vereinigen, so wird ein nach der Formel R---CHOH---CH(OH)---CH_3 zusammengesetzter Körper entstehen. Aus diesem kann bei weiterer Oxydation leicht die Säure R---CO---COOH gebildet werden.

Substituirt man in den Verbindungen R---COH, R---CH_2---COH, R---COOH und R---CH_2---COOH R durch den Eugenolrest

[1]) Diese Berichte X, 1487.

$C_6H_3(OCH_3)(OH)$, so gelangt man zu den Formeln des Vanillins, des Alphahomovanillins, der Vanillinsäure und der Alphahomovanillinsäure. Ersetzt man dagegen in R···CO···COOH R durch den Rest des Methyleugenols $C_6H_3(OCH_3)_2$, so erhält man die Formel der Veratroylcarbonsäure. Diese Verbindungen sind mit Ausnahme des Alphahomovanillins sämmtlich bekannt, und es ist Hrn. W. Haarmann und mir neuerdings auch gelungen, unter den Oxydationsproducten des Acetsugenols, nach Eliminirung der Acetylgruppe aus denselben, neben Vanillin noch einen zweiten Aldehyd aufzufinden, welcher in Krystallform und Löslichkeit in Wasser vielfach mit der Alphahomovanillinsäure übereinstimmt, welcher in Geruch und Geschmack dem Vanillin unendlich nahe steht und daher voraussichtlich Alphahomovanillin ist. Wir haben den zweiten Aldehyd bis jetzt nicht von Spuren anhaftenden Vanillins trennen können, was mich verhindert, denselben schon heute ausführlich zu beschreiben.

Ich verhehle mir nun durchaus nicht, dass die Hypothese, auf welcher das obige Schema basirt, noch sehr der weiteren experimentellen Begründung bedarf; ich habe das Schema gleichwohl mitgetheilt, weil die bei der Oxydation des Eugenols und seiner Derivate bis jetzt gemachten Beobachtungen sich so am leichtesten unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenfassen lassen. Auch habe ich geglaubt, eine Betheiligung des Wassers an den obigen Reactionen um so eher annehmen zu dürfen, als aus der bereits erwähnten Bildung von Essigsäure aus Salicylsäure und Metoxybenzoësäure, sowie aus anderen von Erlenmeyer[1]), und auf einem durchaus verschiedenen Gebiete von Wallach[2]), angestellten Versuchen unzweideutig hervorgeht, dass das Wasser bei einer ganzen Reihe von Oxydationsprocessen eine hervorragende Rolle spielt.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass man bei einer grossen Anzahl von Gährungsvorgängen (z. B. bei der Bildung von Aethylalkohol und Kohlensäure aus Traubenzucker) gezwungen ist, eine gleiche Betheiligung des Wassers an den verlaufenden Reactionen anzunehmen. Die nämliche Wirkung wie manche Fermente (Emulsin Diastase), üben aber auch starke chemische Agentien (z. B. verdünnte Schwefelsäure bei der Spaltung der Glucoside) aus. Die Wirkung dieser Substanzen besteht immer darin, dass dieselben, genau wie dies bei den obigen Reactionen vorausgesetzt ist, Wasser hinzuführen und dessen Spaltung in Wasserstoff und Hydroxyl befördern. Dieses Zerfallen des Wassers gilt als eine durchaus nicht auffallende Erscheinung, wenn, wie z. B. bei dem Verseifen eines zusammengesetzten

[1]) Diese Berichte X, 684.
[2]) Ebendaselbst X, 1528.

Aethers, dadurch gleichzeitig eine einheitliche Verbindung in zwei verschiedene Körper zerlegt wird.

Es ist bekannt, dass secundäre Alkohole unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel leicht in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, und die von mir gemachte Annahme ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass die letzteren Verbindungen, wenn auch nur vorübergehend, in die ersteren zurück verwandelt werden, wenn wasserhinzuführende Mittel unter geeigneten Bedingungen darauf einwirken.

Perkin[1]) hat vor einiger Zeit durch Kohlensäureabspaltung aus der paramethoxylirten, aus Anisaldehyd dargestellten Phenylcrotonsäure $C_6H_4(OCH_3)CH{:::}CH{-}CH_2{-}COOH$ Anethol erhalten, und dasselbe dadurch als paramethoxylirtes Phenylpropylen

$$C_6H_3(OCH_3)CH{=}CH{-}CH_3$$

charakterisirt. Durch diesen Versuch ist auch der Weg angezeigt, den man einzuschlagen hat, um die Formel des Eugenols

$$C_6H_3(OCH_3)(OH)CH{=}CH{-}CH_3$$

einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Ich habe versucht, eine parahydroxylirte, metamethoxylirte Phenylcrotonsäure in ähnlicher Weise, wie die Ferulasäure, darzustellen, und zu dem Ende Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat zusammen auf Vanillin einwirken lassen. Bis jetzt habe ich von der fraglichen Säure nicht genügende Mengen gewonnen, um dieselbe mit Erfolg durch Kohlensäureabspaltung in eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_3(\overset{m}{O}CH_3)(\overset{p}{O}H)CH{:::}CH{-}CH_3$$

überzuführen.

Ich hoffe jedoch, der Gesellschaft über diese Versuche später weitere Mittheilungen machen zu können.

Constitution des Coniferylalkohols.

Auch gegen die von mir aufgestellte Formel des Coniferylalkohols: $C_6H_3(OCH_3)(OH)CH{=}CH{-}CH_2OH$ hat Erlenmeyer[2]) einige Bedenken geltend gemacht; er findet nämlich:

1) dass das von Haarmann und mir bei der Oxydation des Coniferylalkohols mit Chromsäuregemisch beobachtete Auftreten von Essigsäure und Aethylaldehyd,

2) die von uns bei der Digestion des Coniferylalkohols mit rauchender Jodwasserstoffsäure nachgewiesene Bildung eines Gemisches von Jodäthyl und Jodmethyl, und

3) die von uns gemachte Angabe, als Producte dieser Zersetzung träten auch Protocatechusäure und Brenzcatechin auf, mit der obigen Formel nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen seien.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1877, I, 412. Ebendaselbst 1877, II, 669.
[2]) Diese Berichte X, 630.

Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure aus Coniferylalkohol.

Die Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure bei der Oxydation des Coniferylalkohols ist von meinen Freunden und mir wiederholt, wenn auch immer nur auf Grund qualitativer Reactionen, constatirt worden. Schon in der ersten Abhandlung[1]) aber habe ich hervorgehoben, dass gleichzeitig eine nur sehr geringe Menge Vanillin gebildet wird und dass bei der Oxydation sehr tiefgreifende, zerstörende Zersetzungen eintreten. Das letztere Verhalten, welches alle phenolartigen Verbindungen zeigen, ist einer[2]) der Gründe gewesen, welche mich später zur Annahme eines Phenolhydroxyls in dem Coniferylalkohol geführt haben.

Hr. Erlenmeyer[3]) glaubt die Bildung von Essigsäure aus Salicylsäure und Metoxybenzoësäure durch die Annahme erklären zu sollen, dass die in den Benzolkernen dieser Verbindungen enthaltenen Kohlenwasserstoffreste CH = CH sich zunächst mit Wasser zu Aethylaldehyd vereinigen, und dass dieser durch die vorhandenen Oxydationsmittel in Essigsäure umgewandelt wird. Wenn Hr. Erlenmeyer, der meine Abhandlungen mit grosser Aufmerksamkeit gelesen haben will, auch das obige Verhalten des Coniferylalkohols beachtet hätte, so würde er in gleicher Weise die Bildung von Essigsäure auch aus dieser Verbindung erklärt haben; er hätte sich dann von seinem Standpunkte aus den ersten Einwand ersparen können. Ich selbst theile allerdings diese Ansicht von dem Ursprunge der aus Coniferylalkohol entstehenden Essigsäure nicht.

Um meinerseits zur Entscheidung der Frage beizutragen, ob sich Essigsäure leicht aus den Bestandtheilen des Benzolkerns und des Wassers bilde, habe ich Phenol wiederholt mit sehr verschiedenen Oxydationsmitteln und unter den abweichendsten Bedingungen oxydirt, dabei aber bis jetzt nur Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, nie aber auch nur eine Spur von Essigsäure erhalten. Obschon den sich auf negative Resultate stützenden Folgerungen eine nur sehr begrenzte Tragweite zukommt, so glaube ich doch aus diesen Versuchen schiessen zu müssen, dass die oben angeführte Annahme des Hrn. Erlenmeyer keine ganz zutreffende ist und dass bei der Bildung von Essigsäure aus Salicylsäure und Metoxybenzoësäure die Carboxylgruppen dieser Verbindungen eine Rolle spielen. Die aus Coniferylalkohol gewonnene Essigsäure entstammt nach meiner Ansicht allein der Seitenkette dieser Verbindung.

Bei der Oxydation des Coniferins mit Chromsäuregemisch wird nämlich, wie meine Freunde und ich bei der fabrikmässigen Darstellung

---

[1]) Diese Berichte VII, 614.
[2]) Ebendaselbst VIII, 1181.
[3]) Ebendaselbst IX, 278.

des Vanillins häufig beobachtet haben, gerade im Anfange des Processes ein deutlicher Geruch nach Aethylaldehyd entwickelt, welche Verbindung nicht wohl anders, als durch Sprengung der Kohlenstoffseitenkette des im Coniferin enthaltenen Coniferylalkoholrestes entstanden sein kann, da diese, wie aus der von Reimer und mir[1]) nachgewiesenen Bildung von Zuckervanillinsäure aus Coniferin hervorgeht, bei der Oxydation zuerst angegriffen wird.

Der reine Coniferylalkohol ist absolut geruchlos, aber bereits beim Kochen desselben mit Schwefelsäure entwickelt sich ein deutlicher, bereits von Kubel beobachteter Vanillingeruch. Nachdem durch die von Hunaeus und Zincke[2]) bei der Untersuchung des Benzoylcarbinols gemachten Beobachtungen nachgewiesen worden war, dass Ketone, welche einerseits der fetten, andererseits der aromatischen Reihe angehören, ungemein leicht unter Bildung von aromatischen Aldehyden zerfallen, habe ich mir wiederholt die Frage vorgelegt, ob nicht die Kohlenstoffseitenkette des Coniferylalkohols am Ende doch nach der Formel $---CO---CH_2---CH_3$ zusammengesetzt sei. Die grosse Aehnlichkeit in dem Verhalten des Coniferylalkohols und Zimmtalkohols auf der einen, und des Coniferylalkohols, Vanillylalkohols, Saligenins etc. auf der anderen Seite, der Umstand, dass die beim Kochen von Coniferylalkohol mit Schwefelsäure gebildete Vanillinmenge eine sehr geringe, nur durch den Geruch nachzuweisende ist, und besonders die grosse Leichtigkeit, mit welcher der Coniferylalkohol sich polimerisirt, welche nicht wohl ohne die Annahme eines ungesättigten Kohlenwasserstoffrestes in der Seitenkette desselben zu erklären ist, haben mich bei der bisherigen Auffassung der Constitution des Coniferylalkohols beharren lassen.

Ich glaube daher, vorläufig die Annahme machen zu müssen, dass bei der Einwirkung verdünnter, heisser Schwefelsäure auf Coniferylalkohol eine sehr kleine Menge einer aus letzterem durch Hinzutreten von Wasser zunächst gebildeten Verbindung:

$$C_6H_3(OCH_3)(OH)CH(OH)CH_2---CH_2(OH)$$

in gleicher Weise in Vanillin $C_6H_3(OCH_3)(OH)COH$ und Aethylalkohol $C_2H_5(OH)$ zerlegt wird, wie unter den nämlichen Bedingungen nach Erlenmeyer's Versuchen[3]) Gährungsmilchsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure zerfällt. Eine derartige Zersetzung wird voraussichtlich noch leichter eintreten, wenn oxydirende Agentien zugegen sind; der zuerst gebildete Aethylalkohol wird in letzterem Falle alsbald in Aethylaldehyd und Essigsäure übergeführt werden.

Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu controliren, habe ich Oxydationsversuche mit Zimmtalkohol und Allylalkohol begonnen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1484.
[2]) Diese Berichte VIII, 515.
[3]) Diese Berichte X, 634.

Bildung eines Gemisches von Jodmethyl und Jodäthyl aus Coniferylalkohol.

Vor einigen Jahren haben Haarmann und ich durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf krystallisirten Coniferylalkohol ein Alkyljodidgemisch erhalten, welches zwischen 40 und 72° siedete und dessen Dampfdichte bei verschiedenen Versuchen zwischen 73.5 und 74.7 gefunden wurde. Nach der Behandlung mit wässerigem Ammoniak stieg die Dampfdichte des Alkyljodides bei mehreren Beobachtungen auf 76.2 bis 76.6. Der Jodgehalt des aus der wässerigen Lösung isolirten tetrasubstituirten Ammoniumjodides wurde zu 60,16 pCt. gefunden. Zu den obigen Versuchen wurden auf dem angegebenen Wege zweimal je 10—15 Gr., einmal 20—25 Gr. des Alkyljodidgemisches dargestellt. Die Temperatur während des Digerirens wurde im Allgemeinen auf 160° gehalten, stieg jedoch in einigen Fällen auf 180—200°. Methyljodid siedet bei 45°, Aethyljodid bei 72°. Auf Wasserstoff bezogen, beträgt die Dampfdichte des Methyljodids 71, die des Aethyljodids 78. Das Tetramethylammoniumjodid enthält 63.18 pCt., das Tetraäthylammoniumjodid 48.42 pCt. Jod.

Haarmann und ich haben aus den angeführten Zahlen gefolgert und wir folgern aus denselben auch jetzt noch, dass bei der, bei höherer Temperatur und unter Druck erfolgenden Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol ein Gemisch von Aethyljodid und Methyljodid entsteht.

Aus dem von mir schon früher geführten Nachweis, dass das Spaltungsproduct des Coniferins (Coniferylalkohol) neben einer Methoxylgruppe nur eine Hydroxylgruppe und nicht, wie aus den vorstehenden Versuchen hervorzugehen scheint, eine Aethoxylgruppe in Verbindung mit dem Benzolkern enthält, ergiebt sich, dass das aus dem Coniferin dargestellte Jodäthyl nur aus einem Bruchstück der Kohlenstoffseitenkette dieser Verbindung und Jodwasserstoff entstanden sein kann, da die einzige in dem vorliegenden Falle ausserdem noch mögliche Bildung von Jodäthyl aus einem Theile des Benzolkerns und Jodwasserstoff, meines Wissens, noch niemals beobachtet worden ist, obschon sehr viele Forscher die Einwirkung der letzteren Säure auf Substanzen der aromatischen Reihe studirt haben. Ich habe umsoweniger gezögert, die Bildung des Jodäthyls aus Coniferylalkohol auf diese Weise zu erklären, als eine ähnliche Sprengung der Kohlenstoffseitenkette einer aromatischen Verbindung bereits von Hlasiwetz[1]) nachgewiesen worden ist. Derselbe hat nämlich gefunden, dass Kaffesäure $C_6H_3(OH)_2CH{=}CH{-}COOH$ durch Jodwasserstoffsäure unter Druck und bei höherer Temperatur in Homobrenzcatechin $C_6H_3(OH)_2CH_3$ umgewandelt wird. Ich lege diesem Versuch eine besondere Wichtig-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 227.

keit bei, weil die Kaffeesäure, wie aus der an der Spitze dieser Mittheilung abgedruckten Zusammenstellung erhellt, in naher Beziehung zum Coniferylalkohol steht, und weil ihre Kohlenstoffseitenkette in analoger Weise wie diejenige zusammengesetzt ist, welche ich in dem Coniferylalkohol voraussetzte.

Gegen die von mir angenommene Bildung des Jodäthyls aus Coniferylalkohol und damit gegen die Auffassung desselben als hydroxylirten methoxylirten, Zimmtalkohol hat Erlenmeyer geltend gemacht, dass er unter den bei der Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Zimmtalkohol erhaltenen Zersetzungsproducten Jodäthyl nicht habe auffinden können. Dieser Versuch verdient gewiss Beachtung; ich habe denselben daher alsbald wiederholt und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche, meiner Ansicht nach, durchaus nicht mehr in Widerspruch mit der von mir gemachten Annahme stehen.

Bildung von Toluol und Phenylpropylen aus Zimmtalkohol.

Wenn man 10 Theile Zimmtalkohol mit 25 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure von 1,96 Vol. Gew. in zugeschmolzenen Röhren bei 180 — 200° 4 — 5 Stunden lang digerirt, so zeigen die Röhren beim Oeffnen einen aromatischen, etwas an Toluol erinnernden Geruch, welcher durchaus verschieden von dem des Zimmtalkohols ist. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und darauf im Dampfstrome destillirt. Es gingen dabei zuerst kleine Mengen eines Alkyljodides über, welche in dem, in der Vorlage befindlichen Wasser untersanken. Später destillirte eine, von mitgerissenem Jod gefärbte, trübe Flüssigkeit über. Nach einiger Zeit schied sich an der Oberfläche des Destillats ein Oel in grösserer Menge ab, während freies Jod in der Flüssigkeit untersank. Das abgetrennte Oel sowohl, wie die wässerige Lösung wurden darauf zur Entfernung des freien Jodes mit saurem, schwefligsaurem Natrium behandelt. Am Boden der wässerigen Lösung sammelten sich dabei wiederum Tröpfchen eines Alkyljodides an, deren Menge jedoch eine zu geringe war, um die Natur dieser Verbindung genau feststellen zu können. Das durch Waschen u. s. w. gereinigte, vom Wasser getrennte, specifisch leichte, das Licht nunmehr stark brechende Oel siedet zwischen 110 und 170°, und es gelang leicht, dasselbe durch fractionirte Destillation in eine um 111° und eine zweite um 165° siedende Fraction zu zerlegen.

Die erstere bestand, wie sich bei der Prüfung durch die Dampfdichte herausstellte, aus nahezu reinem Toluol; es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnete Dichte	Gefundene Dichte	
von $C_7 H_8$	46	48.33	48.26.

Das um 165° siedende Oel wurde auf demselben Wege als Phenylpropylen $C_6H_3 \cdots CH = CH \cdots CH_3$ erkannt. Die bei der Prüfung desselben erhaltene Zahl ist die folgende:

	Berechnete Dichte	Gefundene Dichte
von C_9H_{10}	59	60.26.

Das Phenylpropylen ist bereits von Fittig und Krügener[1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Zimmtalkohol dargestellt worden; Fittig giebt den Siedepunkt dieser Verbindung bei 165—170° an.

Toluol bildet sich in um so geringerer Menge, je niedriger man die Temperatur beim Digeriren hält, und je kürzere Zeit man dasselbe fortsetzt.

Zimmtalkohol wird mithin unter den angegebenen Bedingungen zunächst zu Phenylpropylen reducirt und dieses zerfällt bei andauernder Einwirkung der Jodwasserstoffsäure voraussichtlich nach der Gleichung:

$$C_6H_3CH = CH = CH_3 + 3HJ = C_6H_3 \cdots CH_3 + CH_3 \cdots CH_2J + J_2.$$

Dass die Isolirung und die genaue Charakterisirung des neben Toluol gebildeten, zugleich mit letzterem und mit Phenylpropylen in das Destillat gelangenden Alkyljodides die grössten Schwierigkeiten bietet, ist nicht auffallend und kann jedenfalls nicht länger als ein Grund gegen die von mir angenommene Constitution des Coniferylalkohols geltend gemacht werden.

Bildung von Homobrenzcatechin aus Coniferylalkohol.

Wenn der Coniferylalkohol durch Jodwasserstoffsäure entmethylirt und ausserdem genau ebenso wie Zimmtalkohol umgewandelt wird, so muss daraus neben dem mehrfach erwähnten Gemisch von Jodmethyl und Jodäthyl ein Dioxyphenylpropylen $C_6H_3(OH)_2CH = CH \cdots CH_3$ und ein Dioxytoluol $C_6H_3(OH)_2CH_3$ und zwar Homobrenzcatechin entstehen. Die erstere Verbindung scheint sehr wenig stabil zu sein; alle Versuche, dieselbe unter den, bei Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol entstehenden Zersetzungsproducten aufzufinden, sind bis jetzt gescheitert. Ich habe statt der gesuchten Substanz immer nur ein rothes, in Wasser nahezu unlösliches, stark jodhaltiges Harz beobachtet. Auch Erlenmeyer[2]) hat bei Versuchen, ein Dioxyphenylpropylen durch Entmethyliren von Eugenol darzustellen, nur ein rothes Harz erhalten.

Das Homobrenzcatechin ist beständiger, aber ebenfalls eine schwierig zu charakterisirende Verbindung, da es bisher nur als ein,

[1]) Diese Berichte VI, 204.
[2]) Zeitschr. Chem. 1866, 430.

in Wasser leicht lösliches, bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel erhalten worden ist.

Gegen Eisenchlorid zeigt Homobrenzcatechin zugleich das Verhalten der Protocatechusäure und des Brenzcatechins. Eisenchlorid erzeugt nämlich in verdünnten Lösungen von Protocatechusäure und Homobrenzcatechin nahezu gleiche, grüne Farbentöne; die Färbung ist etwas heller als die durch Brenzcatechin veranlasste. Die Eisenchloridreactionen des Brenzcatechins und Homobrenzcatechins stimmen dagegen insofern überein, als bei beiden gewöhnlich geringe schwarze Niederschläge entstehen.

Wenn man das durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol erhaltene Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, die gebildeten Alkyljodide durch Erwärmen verjagt, von dem enstandenen Harze und dem ausgeschiedenen Jod abfiltrirt, das jodhaltige Filtrat mit schwefliger Säure entfärbt und darauf mit Aether ausschüttelt, so gewinnt man durch Verdunsten desselben ein Oel, welches die oben beschriebenen Eigenschaften des Homobrenzcatechins besitzt. Dasselbe besteht allem Anschein nach wirklich aus dieser Verbindung; es ist mir jedoch bei der grossen Schwierigkeit, kleine Mengen des Oeles von Wasser u. s. w. vollständig zu befreien, nicht möglich gewesen, die Richtigkeit dieser Folgerung durch die Analyse zu controliren.

Die Reaction scheint demnach bei dem Coniferylalkohol genau ebenso wie beim Zimmtalkohol zu verlaufen.

Ein nicht krystallisirendes Oel, welches nahezu dieselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene, und namentlich dasselbe Verhalten gegen Eisenchlorid besitzt, und unzweifelhaft zum grössten Theile [1]) aus Protocatechusäure und Brenzcatechin besteht, wird gewonnen, wenn man die Mutterlaugen von der Darstellung der Protocatechusäure aus Eugenol, Coniferin u. s. f. mit Aether auszieht. Diese Uebereinstimmung der Eigenschaften hat Haarmann und mich früher zu der Annnahme veranlasst, dass das bei der Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol entstehende Oel ein Gemisch aus Protocatechusäure und Brenzcatechin sei. Ich glaube diese Annahme nach den neuerdings angestellten Versuchen, indem ich zugleich die Berechtigung des dritten, von Hrn. Erlenmeyer erhobenen Einwandes anerkenne, nicht mehr aufrecht erhalten zu können.

Schliesslich bitte ich die Gesellschaft um die Erlaubniss, auf einige, meine Person betreffende Bemerkungen des Hrn. Erlenmeyer antworten zu dürfen.

---

[1]) Es befinden sich in diesem Oele wie neuere Versuche gezeigt haben, auch kleine Mengen von Alphahomoprotocatechusäure.

Hr. Erlenmeyer hat in diesen Berichten früher[1]) die Aeusserung gethan, dass ihm die von Haarmann und mir veröffentlichten Abhandlungen über die durch Abbau des Coniferins entstehenden Verbindungen u. s. w. in vieler Beziehung schwer oder garnicht verständlich seien und ein Jahr später[2]) versucht, diese Mittheilung durch die im Vorstehenden erläuterten Einwände sachlich zu begründen.

In der zuletzt citirten Veröffentlichung erhebt Hr. Erlenmeyer gegen mich den Vorwurf, dass ich die von ihm als schwer verständlich bezeichneten Beobachtungen nur in der ersten Abhandlung erwähnt und bei meinen späteren Publicationen nicht genügend oder garnicht berücksichtigt habe; er folgert daraus, dass ich den Leser möglichst allmählich aus der in der ersten Abhandlung aufgestellten irrthümlichen, in die zum Theil durch Einfluss von Aussen veränderte richtige Anschauung hinüber habe leiten wollen.

Haarmann und ich haben früher aus der mehrfach erwähnten Bildung von Jodäthyl aus dem Spaltungsproduct des Coniferins (Coniferylalkohol) gefolgert, dass dasselbe Aethylvanillin sei. Ich habe diese Auffassung durch die Synthese des Aethylvanillins controlirt und nicht bestätigt gefunden, da dabei eine von dem erwähnten Spaltungsproducte durchaus verschiedene Verbindung entstand. Aus diesem Versuche und dem gleichzeitig von mir nachgewiesenen Vorhandensein eines Phenolhydroxyls in dem Coniferinspaltungsproducte ergab sich, wie schon erwähnt, mit Nothwendigkeit, dass die Gruppe C_2H_4 einen Bestandtheil der Kohlenstoffseitenkette dieser sich von einem Vanillinrest $C_6H_3(OCH_3)(O\text{---})C\text{---}$ ableitenden Verbindung bildet und dass Jodäthyl, Essigsäure u. s. w. daraus nur durch tief eingreifende Zersetzungsprocesse entstanden sein konnten. Ich habe den Verlauf dieser Zersetzungsprocesse nicht alsbald durch Anwendung derselben auf verwandte Verbindungen von bekannter Constitution studirt, weil mir zunächst noch einfachere Wege für die Ermittelung der Constitution des Coniferylalkohols zu Gebote standen. So lange aber die Reactionen, durch welche Jodäthyl, Essigsäure u. s. f. aus den Kohlenstoffseitenketten aromatischer Substanzen entstehen, in ihren Details nicht genau erforscht sind, hat die Bildung der erwähnten Verbindungen für die Aufklärung der Atomgruppirung im Coniferylalkohol jede Bedeutung verloren und ist daher von mir absichtlich zunächst nicht weiter erwähnt worden.

Mit welchem Rechte nun Hr. Erlenmeyer dieses einfache, und wie ich glaube, einzig folgerichtige Vorgehen in der eben angedeu-

[1]) Diese Berichte IX, 273.
[2]) Diese Berichte X, 628.

teten Weise zu verdächtigen und auf einen Einfluss von Aussen, was doch nur heissen kann, auf eine Belehrung durch seine Arbeiten zurückzuführen sucht, das muss ich dem Urtheil der Fachgenossen überlassen.

Correspondenzen.

163. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen Bd. 191, Heft 1 und 2) giebt zunächst Hr. Jul. Philipp in einer zweiten Mittheilung die Fortsetzung seiner Untersuchungen „über grünes und blaues Ultramarin". Hr. Philipp hat wiederum sein Augenmerk auf das Verhältniss der in verschieden gebundenem Zustande in den Ultramarinen befindlichen Schwefelmengen zu einander gerichtet und namentlich durch zahlreiche Analysen die Aenderung dieses Verhältnisses bei der Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues, (mittelst Borsäure, Salmiak, Chlor) und bei der Umwandlung des blauen Ultramarins in grünes mittelst Wasserstoff, kennen zu lernen gesucht und gelangt auf Grund dieser Analysen zu der Annahme, dass der Schwefel im grünen Ultramarin hauptsächlich als Schwefelmetall, sei es Schwefelnatrium oder ein anderes Sulfid, im blauen dagegen hauptsächlich als Sauerstoffverbindung, als schwefligsaures oder unterschwefligsaures Salz, enthalten sei.

Unter dem Titel „über die Sulfosäuren der Parabrom- und Parachlorbenzoësäure" haben die HH. C. Böttinger und Th. Cöllen die Resultate ihrer Untersuchungen, welche sie in zerstreuten Mittheilungen in den Jahren 1874—1877 in den Berichten bekannt gemacht haben, in einer ausführlichen Abhandlung zusammengefasst.

Ebenso sind die folgenden Abhandlungen von Hrn. A. Claus „über die Einführung von Cyangruppen in organische Verbindungen und die Zersetzung organischer Cyanide" und von den HH. E. Schmidt und J. Berendes „zur Kenntniss der flüchtigen Säuren des Crotonöls" den Mitgliedern der Gesellschaft durch vorläufige Mittheilungen bereits bekannt geworden.

Hr. Heintz hat durch den Versuch bestätigt, dass die Entstehung des Vinyldiacetonamins aus dem käuflichen Aceton einer Verunreinigung desselben mit Aldehyd zuzuschreiben ist.

Hr. W. Winogradow hat seine, den Mitgliedern durch die Petersburger Correspondenz bekannte Untersuchung „über die Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl und Zinkäthyl" ausführlich beschrieben.

Hr. J. Kachler setzt seine „Studien über die Verbindungen aus der Kamphergruppe" in einer fünften Abhandlung fort. Schon früher hatte er nachgewiesen, dass die sog. Camphresinsäure von Schwanert ein Gemenge von Campheräure und Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ sei, welche bei der Darstellung von Camphersäure aus Campher und Salpetersäure in der Mutterlauge enthalten ist. Jetzt hat er nun bei Verarbeitung grösserer Mengen von Mutterlauge gefunden, dass in kleineren Quantitäten noch andere Säuren bei der Oxydation des Camphers entstehen. So wies er in dem in kaltem Wasser unlöslichen Theil der vollständig eingedampften Mutterlaugen die schon von Kullhem gewonnene sog. Dinitrohephtylsäure $C_6H_{10}N_2O_6$, und in sehr geringer Menge die mit der Camphersäure isomere und von Wreden zuerst aus derselben durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Mesocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ nach. In dem in kaltem Wasser löslichen Antheile fand er neben Camphoronsäure eine Säure $C_9H_{14}O_6$, welche er Hydrooxycamphoronsäure nennt. Dieselbe ist eine dreibasische Säure, und er hat verschiedene Salze derselben dargestellt und untersucht. Durch Erhitzen mit Brom auf 120—125° erhielt er eine der Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ isomere Säure. Neben dieser fand Hr. Kachler zwei noch nicht näher untersuchte Säuren $C_9H_{12}O_7$ und $C_7H_{12}O_5$, so dass also bei der Oxydation des Camphers sieben Säuren, Camphersäure, Mesocamphersäure, Camphoronsäure, Hydrooxycamphoronsäure, Dinitrohephtylsäure und die beiden letzterwähnten Säuren $C_9H_{12}O_7$ und $C_7H_{12}O_5$ bis jetzt constatirt sind.

Hr. Kachler hat ferner die Dinitrohephtylsäure $C_6H_{10}N_2O_6$ einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Durch Natriumamalgam wird sie sowohl in alkoholischer wie bereits Kullhem gefunden hat, als auch in wässeriger Lösung zu $C_6H_{11}NO_4$ Mononitrohephtylsäure reducirt, welche in rohem Zustande ein blaugrünes Oel, von der Gegenwart freier, salpetriger Säure herrührend, ist. Diese Säure zeigt nämlich die Meyer'sche Reaction der Pseudonitrole und giebt, in etwas Kalilauge gelöst und mit Kaliumnitrit versetzt, auf Zusatz von Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung. Sie kann, da in ihr ausser der Carboxylgruppe die Gruppe $CH(NO_2)$ sich befindet, zwei H durch Metalle ersetzen. Durch Zinn und Salzsäure wird sie unter CO_2-Abspaltung zu dem bei 94° siedenden Methylisopropylketon reducirt, durch Kalilauge in der Hitze theils in Mononitrohephtylsäure, theils in Methylisopropylketon zersetzt. Brom wirkt nicht auf die Säure ein. Hr. Kachler stellt nun für die Dinitro- und Mononitrohephtylsäure folgende Constitutionsformeln auf:

$(CH_3)_2 = C(CO_2H) - C(NO_2)_2 - CH_3$ Dinitrohephtylsäure,

$(CH_3)_2 = C(CO_2H) - CHNO_2 - CH_3$ Mononitrohephtylsäure.

Hr. Limpricht theilt die von seinen Schülern, den HH. Langfurth und Baessmann ausgeführten Studien über gebromte Sulfobenzolsäuren mit. Sie sind bereits im Auszuge den Mitgliedern bekannt (Ber. X, 1539).

Schliesslich theilt Hr. Theod. Sachs seine Untersuchung über das Cumarin mit. Bekanntlich hat Hr. Preyer angegeben, dass es ihm gelungen sei, krystallisirtes schwefelsaures Curarin und andere krystallisirende Salze des Curarins darzustellen und hat aus der Analyse des Platindoppelsalzes die Formel $C_{10}H_{30}N_2$ für das Alkaloid berechnet. Hr. Sachs hat nun gefunden, dass das vermeintliche Curarin sulfuricum des Hrn. Preyer aus phosphorsaurem Kalk mit Spuren von $CaCO_3$ und brauner anhängender amorpher Masse bestand. Er selbst hat den wässerigen Auszug von Curarin mit Jodkaliumquecksilber gefällt, den Niederschlag mit H_2S zersetzt, das jodwasserstoffsaure Salz mit Bleiessig zerlegt und aus diesem durch H_2S das essigsaure Curarin gewonnen und die Reactionen desselben festgestellt. Zur Analyse benutzte er, da das Platindoppelsalz sehr leicht sich zersetzt, das pikrinsaure Salz und leitet aus den Ergebnissen der Analyse die Formel $C_{36}H_{70}N_2$ ab. Krystallisirte Salze hat er nicht erhalten können. Im Curare ist das Curarin an Schwefelsäure gebunden.

In Dingler's Journal (Februar) bespricht zunächst Hr. F. Fischer die verschiedenen Methoden und Apparate zur Untersuchung der Rauchgase und theilt schliesslich einige Veränderungen mit, welche er selbst an dem jetzt gebräuchlichen Orsat'schen Apparat angebracht hat.

Ferner ist Raulin's Wärmeregulator für Trockenapparate in Laboratorien daselbst abgebildet und erläutert.

Hr. C. Wurster wendet sich in einem Aufsatze „zur Kenntniss der Leimung des Papiers" gegen die Angaben des Hrn. Tedesco, dass bei der Leimung des Papiers nicht freies Harz, sondern harzsaure Thonerde das eigentlich wirksame Princip sei und hält seine früher ausgesprochene Ansicht, dass bei der Leimung hauptsächlich freie Harzsäure in Verwendung komme, aufrecht.

Hr. Henze beschreibt kurz die Erscheinung, dass Aluminium beim Reiben mit Quecksilber sich oxydire und führt dieselbe darauf zurück, dass das elektropositive Al mit dem elektronegativen Hg ein galvanisches Element bilde, durch welches die auf der Oberfläche beider Metalle condensirte Feuchtigkeit in H und O zerlegt und in Folge dessen das Al durch das entstehende O oxydirt werde. Es gelingt daher die Oxydation des Al am besten, wenn man das Metall auf einem Quecksilber haltigen angefeuchteten Leder reibt. Zur Bekräftigung dieser Annahme legte er Aluminium auf angefeuchtetes Platin, drückte es an und fand bald dieselben federartigen Al_2O_3-Gebilde. Ebenso gelingt der Versuch mit Silber, Zinn u. s. w.

Hr. Richard Meyer macht Mittheilungen über Wasserglas. Er schlägt zunächst vor, das Wasserglas zum Bleichen baumwollener Gewebe behufs gründlicher Entfernung der fettigen, das Netzen in der Küpe verhindernden Substanzen anzuwenden. Sodann theilt er einige Versuche mit, welche ein Verfahren zu finden bezweckten, nach der Liebig'schen Methode durch Kochen von Infusorienerde mit Natronlauge ein möglichst kieselsäurereiches Wasserglas zu gewinnen. Seine Versuche scheiterten an der Unreinheit der Infusorienerde. Schliesslich giebt er eine Analyse eines unter dem Namen „Universal-Waschmittel" in den Handel kommenden Wasserglases, welches neben wasserhaltigem Natriumsilicat geringe Mengen von Stärke und Seife enthielt.

Im zweiten Februarheft desselben Journals sind zunächst die Giffard'schen Apparate zur Darstellung von Wasserstoff beschrieben. Der eine bewirkt die Erzeugung von Wasserstoff auf trockenem Wege in zwei Operationen, 1) Reduction des natürlichen Eisenoxyds durch Kohlenoxyd und 2) Zersetzung von Wasserdampf durch das so erhaltene Eisen. Die Herstellungskosten sollen sich für 1 Cm. auf 4 Pfennige, d. h. auf 40—45 Pf. für 1 Kg. berechnen. Das durch den Wasserdampf entstandene Eisenoxyd wird wieder durch CO reducirt u. s. w.

Der andere Apparat ist für die Herstellung von H aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure und es berechnet sich nach dieser Methode das Cm. H zu 24 Pfg. nach Abzug des Erlöses für den Vitriol u. s. w.

Hr. R. v. Wagner schlägt behufs Reoxydation der in den Kattundruckereien entstehenden Chromoxydrückstände zu Chromsäure das Erhitzen derselben mit einem Gemisch von Natronlauge und Ferricyankalium vor.

Hr. Hensgen beschreibt Versuche, die er zur Erklärung des Entstehens von Chlor im Deacon'schen Process angestellt hat.

Hr. Wiesner empfiehlt als Reagens zur Erkennung von Holzsubstanz in vegetabilischen Stoffen (z. B. Papier u. s. w.) Phloroglucin. Wird nämlich ein Tropfen einer halbprocentigen Phloroglucinlösung auf einen Fichtenspahn gebracht und die Stelle mit einem Tropfen Salzsäure benetzt, so tritt alsbald eine lebhaft rothe Färbung ein, die einen Stich ins Violette, namentlich nach dem Trocknen erkennbar, besitzt.

164. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 5./17. März 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 2./14. März 1878.

Hr. Menschutkin macht die Gesellschaft mit einigen Resultaten der von dem verstorbenen Prof. N. Sokoloff ausgeführten Untersuchung des Glycerinsäureanhydrids[1]) bekannt. Die freie, durch Abdampfung der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade in Form eines Syrups hergestellte Glycerinsäure scheidet beim Aufbewahren nach und nach kleine, weisse, unter dem Mikroskop als undeutlich ausgebildete Nadeln erscheinende Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren der letzteren aus kochendem Wasser wurden dünne, sechskantige Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_3 H_4 O_3$ entsprach, erhalten. Das Anhydrid ist weder in kaltem Alkohol, noch in siedendem Aether löslich; 1 Theil desselben wird von 646.8 Theilen kochenden Wassers aufgenommen. Auf 100° erhitzt, erleidet die in Rede stehende Verbindung einen, wenn auch geringen Gewichtsverlust; erwärmt man weiter, so wird über 200° hinauf ein brandiger Geruch wahrnehmbar, und bei 250° findet eine Zersetzung, ohne vorhergehendes Schmelzen, unter Ausstossung saurer Dämpfe und Entwicklung eines an brennende Weinsäure erinnernden Geruchs, statt. Beim Kochen mit Wasser wird das Anhydrid nur äusserst langsam in die Säure übergeführt, etwas schneller beim Erhitzen mit Kalkmilch. Hr. Mentschutkin giebt zum Schlusse an, Hr. Sokoloff habe, so viel er sich erinnern könne, ihm mündlich über die von ihm beobachtete Umwandlung des Anhydrids in Brenztraubensäure mitgetheilt.

Hr. Butlerow theilt für Hrn. Flawitzky mit, dass das bei 185—190° siedende Amylenglycol, welches neben Trimethyläthylenglycol aus dem käuflichen Amylen erhalten worden ist (diese Berichte IX, 1600), durch $K_2 Cr_2 O_7$ und $SO_4 H_2$ in Essig- und Propionsäure oxydirt wird und folglich $CH_3 . CH_2 . CHOH . CH_3$ ist. Pinakon giebt unter dem Einflusse desselben Oxydationsgemisches Essigsäure und 95 pCt der theoretischen Menge Aceton.

Hr. Menschutkin berichtet über die Aetherification der Phenole. Die Phenole verhalten sich bei dieser Reaction, wie die tertiären Alkohole. Ihre Anfangs-Geschwindigkeiten und Grenzen sind die folgenden:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Phenol	1.45	8.61
Parakresol . . .	1.40	9.54
Thymol	0.55	9.18
Naphtol . .	nicht bestimmt	6.16.

[1]) Als Material zu dieser nach dem Tode des Hrn. Sokoloff von Hrn. Menschutkin abgefassten Abhandlung dienten kurze, dem Journal des verstorbenen Chemikers entnommene Notizen.

Hr. Beilstein theilt mit, dass bei Einwirkung von Chlor auf Metachloracetanilid $C_6Cl_5 . OH . Cl_2$ entsteht. Diese Verbindung schmilzt bei 68.5—70°, krystallisirt in schönen, grossen Krystallen und ist leicht in CS_2, Benzol und Alkohol löslich. Die Untersuchung ist noch im Gange.

Hr. E. Schöne übergiebt seine Beobachtungen bezüglich des Verhaltens des Wasserstoffhyperoxyds in der Atmosphäre, welche er ein ganzes Jahr hindurch (vom 1. Juli 1874 bis zum 30. Juni 1875) in der Umgegend von Moskau, in dem landwirthschaftlichen Institut zu Petrowskoje Rasumowskoje, regelmässig angestellt hat, der Oeffentlichkeit. Diese Beobachtungen sind in diesen Berichten bereits mitgetheilt.

Hr. Matzkewitsch hat die Vertheilung des Zinks unter den einzelnen Körpertheilen der Hunde, denen das Metall in Form von Acetat unter die Haut eingetragen war, einem Studium unterworfen und gefunden, dass der auf die eingeführte Menge bezogene Procentgehalt an ZnO in den verschiedenen Organen (im Mittel aus 5 Versuchen) der folgende ist: In den Knochen 35.49 pCt.; in der Haut 3.70 pCt.; in der angestochenen Stelle 2.19; im Gehirn 1.02; in der Leber 1.75 pCt.; in der Lunge und im Herz 1.68; in den Nieren und der Harnblase 1.07; in der Harnblase und dem Harne 0.07; in den Eingeweiden 2.81; im Magen und in dem Zwölffingerdarme 1.32; in den Muskeln 60.50 pCt. — In der Absicht, die Frage, ob Zink in normalen Fällen im Körper enthalten ist, zu lösen, untersuchte Hr. Matzkewisch in dieser Hinsicht einen jungen, gesunden Hund und gelangte zu negativen Resultaten.

---

165. Bericht über Patente.

Hr. Edm. Knowles Muspratt in Widnes hat Verbesserungen an den Oefen für die Fabrikation von Natrium- oder Kaliumsulfat angebracht. (Engl. P. 1733, v. 4. Mai 1877.) Bei den Muffelöfen, in welchen die Zersetzung des Kochsalzes stattfindet, bewirkt der Zug des Kamines, durch welchen die Brennproducte abziehen, dass Salzsäuregas durch das Mauerwerk der Muffel in den Kamin tritt. Diesen Uebelstand vermeidet der Erfinder, indem die zur Verbrennung nöthige Luft nicht durch den Zug des Kamines in den Feuerherd gelangt, sondern durch bekannte mechanische Mittel unter die Roststäbe gepresst wird. Dadurch wird ein Ueberdruck auf die Aussenseite der Muffel hervorgebracht und Salzsäuregas kann nicht entweichen. Da aber auf diese Weise keine vollständige Verbrennung des Brennmaterials stattfindet, so ist zur Verbrennung des Kohlenoxyds noch mehr Luft nöthig, und diese wird durch Kanäle, welche in den Wänden des Ofens an-

gebracht sind, dem Verbrennungsraum zugeführt, auf welchem Wege sie zugleich vorgewärmt wird.

Die bei der Darstellung von Sulfat von den HH. Will. Jones und John Walsh in Middlesborough angewendeten eisernen Pfannen unterliegen in Folge des häufigen Temperaturwechsels einer raschen Abnutzung. Die genannten Erfinder haben (Engl. P. 1760, v. 5. Mai 1877) eigenthümliche Flanschen an den Pfannen angebracht, welche die einzelnen Stücke verbinden und zugleich deren freie Ausdehnung gestatten.

Hr. Will. Clay in Liverpool hat zur Fabrikation von Eisen und Stahl ein Engl. Patent (1742, v. 4. Mai 1877) auf das allbekannte Verfahren erhalten, beim Puddeln das Roheisen möglichst vollständig zu entkohlen und dann durch Zusatz einer bestimmten Menge Gusseisen in geschmolzenem oder granulirtem Zustand eine Rückkohlung auszuführen.

Hr. J. Absterdam in New-York (Ver. St. P. 189166, v. 12. Aug. 1877) bringt zur Carburirung von Wasserdampf diesen mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Berührung, die unter ihrer Oberfläche durch ein Kaltwasserrohr abgekühlt sind. Der mit Kohlenwasserstoff beladene Dampf wird dann durch erhitzte Retorten geleitet.

Vaseline, der halbfeste Rückstand von der Petroleumdestillation wird in N.-Amerika in verschiedenster Weise nutzbar gemacht. Hr. Budd in Fairfield, Conn., nennt Paravaseline eine ihm patentirte Mischung von Paraffin und Vaseline (Ver. St. P. 190122, v. 28. März 1877). Derselbe stellt eine Smirgelpaste durch Mischen von Vaseline mit Smirgelpulver her (Ver. St. P. 190125, v. 14. März 1877), ferner eine „Rouge-Paste" aus Eisenoxyd und Vaseline (Ver. St. P. 190126, v. 14. März 1877).

Ein Anstreichmittel für Dächer von Hrn. A. Blaisdell, Nastus, N.-Y., (Ver. St. P. 190183, v. 10. März 1877) besteht aus Gastheer, Holztheer, Naphta- und Eisenlösung.

Eine Anstreichcomposition von Sam. B. Fischer in Pleasant Unity Pa. (Ver. St. P. 189091, v. 18. Jan. 1877) besteht aus Cement, Wasser, Leim, Leinöl und Benzol.

Hr. B. J. Clarke in New-York (Ver. St. P. 189338, v. 29. Juni 1877) stellt Stifte, um damit auf Glas zu zeichen, her aus einer Pigmentfarbe, Bienenwachs, Talg und Cedernöl.

Hr. Herm. Brüggemann in Berlin. Fettkreide zum Pastellzeichnen. (D. P. 455, v. 4. Aug. 1877). Natürliche und künstliche Pigmente, (1 Kg.) werden mit Alaun (10 Gr.) innig gemischt. Nach dem Trocknen werden 100 Gr. einer Mischung von 1½ Th. Wachs und 1 Th. Paraffin in der Wärme hinzugesetzt. Alsdann wird die Masse pulverisirt und mit 150 Gr. einer Mischung von Mohnöl, Petroleum, Zacköl und Benzin versetzt. Mit Gummitraganth wird ein Teig angemacht, aus dem Stifte geformt werden. Die Oel-

mischung soll durch den Alaun in einen gallertartigen Zustand übergehen. Die mit den Stiften hergestellten Striche lassen sich mit Benzin verwaschen.

Hr. George Wolff in Philadelphia stellt schwarze Farben und Firnisse her (Engl. P. 1750, v. 5. Mai 1877): durch Lösung von 0.24 Anilinblau, 0.35 Anilingelb und 0.05 Anilinroth in 16 Alkohol. Durch Hinzufügung von Alkohol, Castoröl und Benzol wird die Masse geeignet zum Schwarzfärben von Leder, durch Zusatz von Schellack erhält man einen schwarzen Firniss. Es sind noch mehrere ähnliche Mischungen angegeben.

Hr. Geo. Walker in Chicago, Ill. Oele für Farben. (Engl. P. 1795, v. 9. Mai 1877). Der Erfinder mischt zu gleichen Theilen Leinöl oder ein anderes, pflanzliches Oel, raffinirtes Petroleum und Fischöl (Menhaden oder Moos-Bunker). Diese Mischung wird mit Braunstein erhitzt.

Hr. Hauptm. Muencke in Berlin (D. P. 690, v. 12, Oct. 1877) macht Schiessbaumwolle dadurch dauerhafter und minder gefährlich, dass er sie mit Paraffin tränkt. (Ein Verfahren, das nach der Meinung des Referenten bei Schiessbaumwolle zur Füllung von Torpedos bereits angewandt worden ist).

Die HH. Bidtel und Fillén in Mittelwalde (D. P. 667, v. 21. Aug. 1877) behandeln die Sicherheitszünder, anstatt deren Garnhülle mit Guttapercha zu überziehen, mit einem Gemisch von Theer, Laming'scher Masse, Gaskalk und Salmiak. Die Hülle besteht zur Hälfte aus Guttapercha, zur Hälfte aus dieser Mischung. Der Zünder ist gegen Wasser unempfindlich, und beim Brande dringt die Masse nicht in die Pulverseele.

Hr. Cristoforo Muratori in London conservirt Eier (Engl. P. 1708, v. 2. Mai 1877) dadurch, dass er sie mit einem feinen Pulver von Seifenstein (Steatit) einreibt. Das Anhaften des Pulvers wird durch vorherige Benetzung der Eier mit Salzlösung befördert.

Hr. Pietro Toninetti in Hamburg conservirt Milch, Rahm und Butter (D. P. 737, v. 31. Juli 1877) durch Zusatz von 2 Gr. Natrum biboratum, 5 Gr. Natrum boratum und 7 Gr. Zucker pro L. oder Kg.

Den HH. Frerichs, Boie und Stromfeldt in Göttingen ist ein Verfahren zur Darstellung von Mehlpräparaten, welche Dextrin und Traubenzucker enthalten, patentirt worden (D. P. 422, v. 8. Sept. 1877). Die Umwandlung des Stärkemehls in Dextrin geschieht in der Art, dass 100 Kg. Mehl mit 40 L. Wasser, welches 0.5 bis 1 pCt. einer starken Säure enthält, bei gewöhnlicher Temperatur verknetet werden. Die Masse wird in Fäden gepresst, welche mehrere Male durch einen auf 70 — 100 ° erwärmten langen Ofenraum geführt werden. Das getrocknete Material kommt in Trommeln,

die sich in einem Oelbad befinden, welches durch überhitzten Dampf auf 110—145° erwärmt wird. Nach 10—15 Stunden ist die Dextrinirung vollendet. Um auch noch Traubenzucker in das Präparat zu bringen, werden 100 Kg. Mehl mit 40 L. eines sehr dünnen Malzauszuges (6—8 Kg. zerquetschtes Malz auf 40 L. Wasser) bei 50—60° verknetet. Nach kurzer Zeit ist die Stärke in Dextrin und Traubenzucker umgewandelt. Der dünnflüssige Teig wird noch mal mit 50—75 Kg. Mehl verknetet, dessen Stärke ebenfalls noch umgewandelt wird. Das die Knetmaschine umgebende Oelbad wird dann auf 100—110° erwärmt, um die Diastase zu zerstören.

Gust. Ad. Oncken in Hamburg. Verfahren um Hölzer zu färben und mit dem Geruch anderer Hölzer oder Stoffe zu versehen. (D. P. 632, v. 27. Sept. 1877). Das Holz wird erst mit Alkoholdämpfen ausgewaschen und dann imprägnirt.

Pierre Puech und Aug. Puech in Mazamet, Frankreich. Verfahren zum Waschen, Entfetten und Bleichen der Wolle auf den Schafhäuten (D. P. 813, v. 16. Oct. 1877).

Rich. Bellée in Aachen. Ein Pökelapparat. (D. P. 624, v. 12. Sept. 1877.) Mittelst einer hohlen Nadel wird Salzlösung in das Schweinefleisch injicirt.

Hr. Joh. Thelen in Stollberg bei Aachen hat einen mechanischen Abdampfapparat construirt. (D. P. 771, v. 4. Sept. 1877.) Um das Ansetzen von Krusten in den Abdampfpfannen zu vermeiden, ist die Pfanne halbcylindrisch construirt. Schaufeln, die beweglich an einer Axe hängen, schaben das Salz von den Wandungen ab und bringen es in die Mitte oder an das eine Ende der Pfanne, wo es mechanisch herausgeschafft wird.

Hr. L. Reimann in Berlin hat an dem Thermometerkörper für die Waagen zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten Verbesserungen angebracht (D. P. 791, v. 21. Sept. 1877). Dieselben bestehen darin, dass am untern Ende des Thermometers noch ein massiver Cylinder angeblasen ist. Durch Abschleifen desselben werden das Volumen und das Gewicht des Thermometers so justirt, dass durch jenes genau 5 Gr. Wasser verdrängt werden und dieses unter 10 Gr. beträgt. Durch ein am andern Ende des Aufhänge-Platindrahts angebrachtes Metallstück wird das Gewicht genau auf 10 Gr. gebracht. Man hat so eine bestimmte Normalgrösse des Thermometers, das nach dem Zerbrechen ohne weiteres wieder ersetzt werden kann, ohne dass, wie dies bisher nöthig war, der ganze Apparat neu justirt zu werden brauchte.

Berichtigungen.

Heft 4, Seite 418, Zeile 9 v. o. lies: „welcher nämlich" statt „welche von ihnen".
- - 418, - 14 v. o. lies: „PNa_2HO_4" statt „PNa_2OH_4".
- - 419, - 17 v. o. lies: „durch die, unter" statt „der unter".

Nächste Sitzung: Montag, 8. April 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47

Sitzung vom 8. April 1878.

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

Der Vorsitzende begrüsst die anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich die Herren: Prof. Rathke aus Halle, Prof. O. Wallach aus Bonn und Dr. O. N. Witt aus London. Der Schriftführer verliest hierauf das nachstehend abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 31. März 1878.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

R. H. C. Nerile in Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England;

Dr. Theod. Weyl, pract. Arzt in Berlin, Potsdamerstr. 134b;

H. A. Mott, Dr. phil., New-York, Wall Street 98;

Georges Koechlin in Zürich, Rennweg 32;

Dr. Hugo Hassenkamp in Elberfeld, Vogelsaue 6;

Ernst Otto Beckmann, Chem. Univ.-Laborat. in Leipzig, Waisenhausstr. 29.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. G. Jacobson, Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (durch C. Schraube und E. Chambon);

Gustav Weber, Neupforte 16,
H. Gerresheim, Assistent am chem.-techn. Laborat. d. Polyt.
R. Rickmann, chem.-techn. Laborat., Polytechnic.,
} Aachen (durch J. Conen und C. L. Reimer);

C. W. Stein, Apotheker in Zürich (durch V. Meyer und Ed. Schaer);

Aug. Harding, Assist. a. chem. Laborat. d. University of California in Berkeley (durch W. B. Rising u. J. M. Stillmann);

Dr. Martin Thümmel, Barmen (durch Ernst Dahl und R. Bücking);
Anton Goldschmidt, Berlin, Dorotheenstr. 49 (durch C. Liebermann und A. Pinner);
Emil Gundelach, Carl Gundelach, } Mannheim (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann).

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 31. März 1878.

Anwesend die HHrn.: A. W. Hofmann, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Der Schriftführer theilt mit, dass Hr. Gerstl in London das, ihm in Betreff der Honorirung der englischen Correspondenzen vom Vorstande gemachte Anerbieten angenommen habe.

2) Mit Hrn. A. Pinner, welcher über die in Deutschland ausserhalb der Gesellschaft veröffentlichten chemischen Arbeiten berichtet, und mit Hrn. R. Biedermann, welcher die Patentberichterstattung übernommen hat, werden ähnliche Abkommen getroffen.

3) Dem Redacteur werden 600 ℳ für Anfertigung des Registers der Berichte vom Jahrgang 1877 bewilligt.

4) Für den Gehülfen des Schatzmeisters werden 600 ℳ und für den Gehülfen des Secretariats 300 ℳ bewilligt.

5) Auf den nachstehend abgedruckten Antrag der Jury zur Prüfung der auf das Concurrenz-Ausschreiben des Vorstandes eingelaufenen Probe-Register etc. wird Hrn. Dr. C. Bischoff die Bearbeitung des General-Registers über den Inhalt der ersten zehn Jahrgänge der Berichte unter den in dem obigen Concurrenz-Ausschreiben mitgetheilten Bedingungen übertragen.

Das Secretariat wird beauftragt, Hrn. Dr. C. Bischoff von diesem Beschluss, sowie von den gutachtlichen Aeusserungen der einzelnen Jury-Mitglieder über seine und anderer Bewerber Vorschläge in Kenntniss zu setzen.

Schlussbericht der mit der Prüfung der Probe-Register beauftragten Commission.

Nachdem die gutachtlichen Aeusserungen sämmtlicher Commissionsmitglieder eingegangen, beehren wir uns zunächst das in unserem Namen bereits vorläufig vom Berichterstatter abgegebene und in der letzten General-Versammlung mitgetheilte Urtheil zu bestätigen, nach welchem dem Hrn. Dr. C. Bischoff in Berlin der Preis für die beste Probe-Arbeit zuzuerkennen ist, und genanntem Herrn die Bearbeitung des Registers nach unserer Ansicht übertragen werden sollte.

Wir wiederholen ferner, dass nach unserem Dafürhalten nächst der Bischoff'schen Arbeit namentlich die von Dr. Arndt in Leipzig und von Dr. Gabriel in Berlin rühmend zu erwähnen sind.

Indem wir beantragen, der Vorstand wolle dem Dr. C. Bischoff in Berlin die Bearbeitung des Registers übertragen, schlagen wir zugleich vor, der Vorstand wolle demselben zwar unsere gutachtlichen Aeusserungen über seine und anderer Bewerber Vorschläge vollständig zur Kenntniss bringen, jedoch möglichst keine bindenden Instructionen ertheilen, vielmehr dem Bearbeiter möglichst freie Hand lassen.

Wir machen diesen Vorschlag in der Ueberzeugung, dass Hr. Dr. Bischoff schon jetzt sich sehr genau über die zweckmässigste Anordnung des Registers unterrichtet hat und im Laufe der Arbeit noch weiter unterrichten wird, so dass er bald, wenn nicht schon jetzt, besser als irgend ein anderes Mitglied der Gesellschaft im Stande sein wird, dem Register bei möglichster Kürze die möglichste Vollständigkeit und Uebersichtlichkeit zu geben. Wir glauben auch, dass die Arbeit umsomehr aus einem Gusse vollendet erscheinen wird, je selbstständiger ihr Verfasser zu Werke gehen kann.

Wir erlauben uns daher dem Vorstande der Gesellschaft zu empfehlen, dem Dr. Bischoff nur im Grossen und Ganzen die Befolgung der von ihm selbst aufgestellten Grundsätze zur Pflicht zu machen; ihm anheim zu geben, sich in zweifelhaften Fällen entweder beim Vorstande oder einzelnen Mitgliedern desselben oder der Gesellschaft überhaupt Rath zu holen; und nur soweit, als das finanzielle Interesse der Gesellschaft in Frage kommt, das Veto des Vorstandes vorzubehalten.

Hr. Dr. Bischoff hat sich mit so ersichtlicher Liebe an die Arbeit gemacht, dass man ihm dieselbe vertrauensvoll in möglichster Selbstständigkeit überlassen kann.

gez.: Dr. Lothar Meyer, Tübingen;
- Dr. Adolf Baeyer, München;
- Dr. August Kekulé, Bonn;
- Dr. Carl Liebermann, Berlin;
- Dr. H. Wichelhaus, Berlin.

6) Hr. Wichelhaus theilt verschiedene auf den, die Publication der Berichte betreffenden Vorstandsbeschluss vom 27. Januar 1878 No. 7 bezügliche Reclamationen mit; der Vorstand sieht sich jedoch dadurch nicht veranlasst, von der früheren Auffassung abzugehen.

7) Der von der Redaction des „Répertoire de Pharmacie et Journal de chimie médicale réunis" nachgesuchte Austausch dieses Journals gegen die Berichte wird bewilligt.

8) Der Schriftführer verliest ein von Hrn. Henry in Löwen an den Vorsitzenden eingesandtes Schreiben, in welchem der Vorschlag gemacht wird, der Vorstand möge eine Sammlung chemischer Präparate anlegen und die Mitglieder der Gesellschaft auffordern, für dieselbe Proben der, bei ihren Originaluntersuchungen dargestellten Verbindungen einzusenden. Der Vorstand, der diesen Vorschlag als einen in vieler Beziehung zweckmässigen anerkennt, beschliesst den-

selben näher in Erwägung zu ziehen, sobald die in nächster Zeit zur Sprache kommende Wohnungsfrage der Gesellschaft erledigt ist.

9) Auf Antrag der in der Sitzung vom 27. Januar 1878 zur Vorbereitung der Feier des zehnjährigen Bestehens der Gesellschaft ernannten Commission wird beschlossen, diese Feier in den Monat Juni zu verlegen.

10) Der Schriftführer verliest die folgenden am 11. Januar 1878 von Hrn. Dr. C. A. Martius eingereichten Anträge. Der Vorstand wolle:

a. für den Verein auf Grund des § 1 der Statuten die Rechte einer juristischen Person nachsuchen;
b. den Vertrag mit der Ferd. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung, die Veröffentlichung der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft betreffend, vor dem 1. Juli d. J. kündigen, und dafür Sorge tragen, dass die Berichte vom 1. Januar 1879 ab im Selbstverlage der Gesellschaft erscheinen;
c. zunächst den Registerband für die ersten zehn Bände der Berichte selbst verlegen und die nöthigen Verträge mit einer geeigneten Buchdruckerei durch eine zu wählende Commission vorbereiten lassen;
d. einen General-Secretair bestellen, welcher
   α. die allgmeinen Geschäfte der Gesellschaft zu führen, sowie
   β. die Redaction der Berichte zu besorgen habe.

11) Nachdem Hr. Martius die obigen Anträge motivirt hat, wird eine aus den HHrn.: C. Liebermann, C. A. Martius, E. Schering, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission zur Prüfung derselben ernannt.

12) Es wird gleichzeitig beschlossen, den bisherigen Vertrag mit der Dümmler'schen Buchhandlung zu kündigen.

13) Eine an den Vorstand gelangte Anfrage, ob die neu erwählten Ehrenmitglieder oder neu eingetretenen Mitglieder die früheren Jahrgänge der Berichte zu einem ermässigten Preise erwerben könnten, musste ablehnend beantwortet werden, da die Gesellschaft frühere Jahrgänge der Berichte nicht mehr besitzt.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

166. Hermann Kopp: Zu A. Naumann's Methode der Molekulargewichts-Bestimmung.

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

Hr. Naumann hat (diese Berichte X, 1421, 1819, 2014, 2099; XI, 33) verdienstliche Versuche darüber ausgeführt, in welchem Gewichtsverhältniss eine mit Wasser nicht mischbare andere flüchtige Substanz bei dem Einleiten von Wasserdampf gleichzeitig mit Wasser überdestillirt, und auf seine Resultate (X, 1821, 2015 und ausführlicher 2099) eine neue Methode der Molekulargewichts-Bestimmung gegründet. Das in Molekulargewichten m und M ausgedrückte Mengenverhältniss g : G der zwei zusammen überdestillirenden Substanzen fand er gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen p : P dieser Substanzen bei der Destillationstemperatur:

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P} \; (\underline{1};\ X,\ 2099\ \text{ff.}),$$

woraus im Verhältniss zu dem Molekulargewicht des Wassers m das Molekulargewicht der anderen Substanz $M = \frac{mGp}{gP}$ ($\underline{2}$); für die andere Substanz ist bei der Destillation derselben im Wasserdampf unter dem Luftdruck b, wenn für die Destillationstemperatur die Spannkraft des Wasserdampfes = p ist, $P = b - p$.

Hr. Horstmann (diese Berichte XI, 204) hat in dieser Methode der Molekulargewichts-Bestimmung ein Verfahren der Dampfdichte-Bestimmung gesehen, welches auf der einfachen Beziehung beruhe, die zwischen der Dampfdichte, der Dampfspannung und der Menge einer Flüssigkeit bestehen müsse, welche mit der Volumeinheit eines Dampf- oder Gasstromes überdestillirt, wenn dieser Strom, bei unveränderten Dampfspannungen, mit dem Dampf der anderen Substanz gesättigt ist. Unter Anerkennung des Verdienstes des Hrn. Naumann, die Brauchbarkeit dieser Methode bei Anwendung von Wasserdampf bewiesen und den Weg zu weiterer Verwerthung dieser Methode geebnet zu haben, bemerkte Hr. Horstmann, dass die erwähnte zu Grunde liegende Beziehung längst bekannt und auch schon früher zu Dampfdichte-Bestimmungen benutzt worden sei, wobei er an von ihm selbst veröffentlichte Versuche erinnert. Hr. Naumann (diese Berichte XI, 429) hat unter gleichzeitiger Angabe, wesshalb er die früheren Versuche des Hrn. Horstmann als für die hier in

Rede stehende Frage nicht in Betracht zu ziehende ansieht, sich dagegen verwahrt, dass von Diesem „Dampfdichte" substituirt worden sei, wo Hr. Naumann nur von „Molekulargewicht" reden zu können glaubte.

Ich möchte zunächst hierzu bemerken, dass Hrn. Naumann's Methode für die zwei Substanzen, wenn deren Dampftensionen für die Destillationstemperatur bekannt sind, an sich doch nur das Verhältniss der Dampfdichten d : D, mit welchen diese Substanzen in dem Dampfgemische enthalten sind, geben kann. Das Verhältniss zwischen Molekulargewichten ist überhaupt nicht etwas direct Festzustellendes, nicht als etwas Thatsächliches zu bestimmen; wohl aber lässt sich Etwas experimental bestimmen, was bei Benutzung einer Hypothese auf das Verhältniss der Molekulargewichte schliessen lassen kann, und dieses Etwas ist auch bei der hier besprochenen Methode ein Dampfdichten-Verhältniss.

Ueberlegt man, was statthat bei dem Einleiten von Wasserdampf in eine mit Wasser nicht mischbare flüchtige Substanz — eine höher oder auch eine niedriger als Wasser siedende —, so ergiebt sich, soweit ich ersehen kann, dass in Beziehung auf das Ueberdestilliren von Wasser und der anderen Substanz der Vorgang im Wesentlichen so ist, wie wenn Wasser und die andere Substanz neben einander in demselben Destillationsgefäss erhitzt werden. In der letzteren Form ist die Frage nach dem Gewichtsverhältniss, in welchem die beiden Substanzen überdestilliren, schon vor längerer Zeit in Betracht gezogen worden. Fragt man nach dem Mengenverhältniss, in welchem zwei innerhalb desselben Raumes zur Verflüchtigung gebrachte Substanzen verdampfen bezw. im Condensat erhalten werden, so gestaltet sich die Beantwortung sehr einfach, wenn man die beiden Substanzen als keinerlei gegenseitige Einwirkung ausübend, also als nicht mit einander mischbar voraussetzt. Weniger einfach ist sie, wenn es sich um zwei sich zu homogener Flüssigkeit mischende Substanzen handelt; aber auch dann: für die Frage, wie die fractionirte Destillation einer flüssigen Mischung von zwei flüchtigen Substanzen aufzufassen sei, sieht man zweckmässig zunächst zu, wie die Sache sich verhalten würde, wenn die Einwirkung zwischen den beiden Substanzen zu vernachlässigen wäre.

Während vorher, so viel ich mich jetzt erinnere, immer nur das Mischungsverhältniss und die Ungleichheit der Flüchtigkeit in dem Sinne, dass unter der letzteren die Dampftension der einen und die der anderen Substanz bei der Destillationstemperatur verstanden sei, als den Erfolg der fractionirten Destillation bedingend angesehen wurden, machte in einer der Royal Society zu London im April 1863 vorgelegten Mittheilung (R. Soc. Proc. XII, 534; Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 328) Hr. Wanklyn darauf aufmerksam, dass ausser den

Dampftensionen der Bestandtheile bei der Destillationstemperatur und dem Zusammensetzungsverhältniss der gemischten Substanz auch die Adhäsion zwischen den Bestandtheilen und die Dampfdichten der letzteren von Einfluss seien; bei Vernachlässigung der Adhäsion sei für den Fall, dass eine aus zwei Substanzen nach gleichen Gewichten derselben zusammengesetzte Mischung der Destillation unterworfen werde, die relative übergehende Menge jeder der beiden Substanzen gegeben durch das Produkt aus der Spannkraft ihres Dampfes bei dem Siedepunkt der Mischung in ihre Dampfdichte. — Eingehender behandelte Hr. Berthelot in einer im August 1863 der Pariser Akademie gemachten Mittheilung (Compt. rend. LVII, 430; Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 321) die Frage. Ausdrücklich hervorhebend, dass bei wechselseitiger Einwirkung der zwei Substanzen und Bildung einer Mischung der Erfolg etwas abgeändert sei, legte er dar, dass, wenn zwei Substanzen zusammen zur Verflüchtigung gebracht werden — wo der Siedepunkt die Temperatur sein müsste, bei welcher die Summe der Dampftensionen dem Luftdruck das Gleichgewicht hält ($p + P = b$) —, die zugleich verdampfenden Mengen der beiden Substanzen, — ohne dass das Gewichtsverhältniss, in welchem die letzteren vorhanden sind, einen Einfluss ausübt, — stehen müssen im Verhältniss der Produkte aus den Dampftensionen in die zugehörigen Dampfdichten; d. h. dass, wenn wir für g, G, p und P die oben angegebenen Bedeutungen beibehalten und $d : D$ das Verhältniss der Dampfdichten bedeuten lassen, $g : G = dp : DP$ sei. Das ist die nämliche Beziehung zwischen den hier in Betracht kommenden Grössen, wie sie die Eingangs dieser Notiz angegebenen Naumann'schen Formeln ausdrücken, nur dass an Stelle des Verhältnisses der Moleculargewichte $m : M$ das Verhältniss der Dampfdichten $d : D$ in Anwendung gekommen ist.

Man könnte sagen, dass diese Darlegung dafür genüge, voraussehen zu lassen, dass sich so, wie dies Hr. Naumann gethan, das Dampfdichte- beziehungsweise Moleculargewichts-Verhältniss zweier Substanzen, deren Dampftensionen für die Verflüchtigungstemperatur bekannt sind, ableiten lasse, oder das Dampftensions-Verhältniss zweier Substanzen, wenn das Dampfdichte- beziehungsweise Moleculargewichts-Verhältniss für dieselben bekannt ist. Aber man muss sagen, dass Dies nicht vorausgesehen worden ist. Hr Naumann ist von den Resultaten aus, welche ihm seine Versuche über die Destillation verschiedener mit Wasser nicht mischbarer Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf ergaben, zu der Erkenntniss der hier besprochenen Beziehung gelangt.

Ich habe hier von Hrn. Berthelot's Darlegung nur, was auf gleichzeitige Verflüchtigung nicht miteinander mischbarer Substanzen Bezug hat, in Erinnerung gebracht; es ist meines Ermessens die beste

Grundlage für die allgemeinere Betrachtung der fractionirten Destillation einer Mischung verschiedener Substanzen, bei welcher Operation in vielen Fällen Das, was factisch statt hat, innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen Dem entspricht, was jene Darstellung lehrt. — An Das zu erinnern, was bezüglich der Mengenverhältnisse, nach welchen innerhalb desselben Raumes zwei Substanzen zusammen verdampfen, vor 15 Jahren dargelegt war, erscheint mir desshalb als nützlich, weil es in unserer Zeit da fehlt, wo es wohl stehen sollte. Im Jahresbericht für 1863 ist über Hrn. Wanklyn's Mittheilung berichtet, bezüglich der Berthelot'schen aber in Betreff der allgemeineren Resultate gesagt, dass Dieser zu einem völlig gleichlautenden Ergebniss gekommen sei (was nicht der Fall ist). In der Naumann'schen allgemeinen und physikalischen Chemie finde ich (ich habe S. 570 ff. nachgesehen) darüber Nichts, wenn gleich Hrn. Berthelot's Aufsatz bei Anführung einiger experimentaler Resultate Desselben citirt ist, und im Artikel „Destillation, nasse" des neuen Handwörterbuchs der Chemie nur die Angabe (II, 952), nach Wanklyn sei die Menge der einen und der anderen gleichzeitig destillirenden Flüssigkeit abhängig von der relativen Menge derselben im Siedegefäss, von der Dampfdichte und von der latenten Wärme des Dampfes.

Heidelberg, den 28. März 1878.

---

167. Victor Meyer u. Jul. Züblin: Ueber Nitrosoverbindungen der Fettreihe. II.

(Eingegangen am 28. März.)

In unserer vorigen Mittheilung über Nitrosoverbindungen der Fettreihe[1]) beschrieben wir u. A. das, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylacetessigäther entstehende Nitrosoketon

$$CH_3 \cdots CO \cdots CH(NO) \cdots CH_3$$

und bemerkten, dass bei anscheinend ganz unwesentlicher Abänderung des Darstellungsverfahrens durchaus andere Substanzen entstehen. Wir haben nun zunächst festgestellt, unter welchen Bedingungen die verschiedenen Körper entstehen, und es hat sich gezeigt, dass man aus Methylacetessigäther und salpetriger Säure nach Willkür drei verschiedene Körper erhalten kann, nämlich:

1) Nitrosomethylaceton $CH_3 \cdots CO \cdots CH(NO) \cdots CH_3$, entsteht, ganz wie wir es angegeben, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in überschüssigem wässrigem Kali (ca. 3 Mol.) gelöstem Methylacetessigäther.

---

[1]) Diese Berichte XI, 320.

2) **Nitrosopropionsäureäther** $CH_3 \cdots CH(NO) \cdots COOC_2H_5$ bildet sich aus Methylacetessigäther, der in 1 Mol. alkohol. Kali gelöst und dann mit Wasser versetzt ist, und salpetriger Säure.

3) **Nitrosopropionsäure** $CH_3 \cdots CH(NO) \cdots COOH$ wird erhalten, wenn genau wie sub 2 gearbeitet, aber die mit salpetriger Säure behandelte und dann alkalisch gemachte Lösung nicht sofort weiter behandelt, sondern zuvor einige Tage stehen gelassen wird.

α-Nitrosopropionsäureäther $CH_3 \cdots CH(NO) \cdots COOC_2H_5$.

2 Th. Kali werden in 3 Th. Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit ziemlich viel Alkohol versetzt, sodass eine klare Lösung entsteht, dann 5 Th. Methylacetessigäther hinzugefügt; nun wird stark mit Wasser verdünnt, 5.5 Th. käufliches 55procentiges Kaliumnitrit (d. i. die dem Methylacetessigäther äquivalente Menge) in wässeriger Lösung hinzugefügt, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird nun der unangegriffene Methylacetessigäther zurückgewonnen, dann die Flüssigkeit wiederum angesäuert und von Neuem mehrmals mit Aether extrahirt. Der Aether wird grösstentheils abdestillirt, der Rest über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen, wozu längere Zeit, mindestens ein Tag erforderlich. Es hinterbleiben dann zolllange, durchsichtige Prismen, welche mit Oel und Essigsäure durchtränkt sind. Durch Absaugen, Pressen zwischen Fliesspapier und einmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Substanz rein. Die Analyse ergab:

	Berechnet für Nitrosopropions. Aether	Gefunden
C	45.80	45.93
H	6.87	7.09
N	10.69	10.71.

Die Reaction ist leicht verständlich; während, wie wir früher mitgetheilt, der Nitrosomethylacetessigäther in wässerig kalischer Lösung die gewöhnliche Kohlensäure-Ketonspaltung zeigt, und so ausschliesslich Nitrosomethylaceton erzeugt, findet beim Arbeiten in der eben angegebenen Weise die, nach Wislicenus die Ketonspaltung sonst stets begleitende „Säurespaltung", d. h. der Zerfall in Essigsäure und eine substituirte Fettsäure allein statt.

$$\overline{CH_3 \cdots CO} \cdots C\begin{matrix}NO\\COOC_2H_5\\CH_3\end{matrix} + \overline{HO}H = CH_3 \cdots COOH + CH_3 \cdots CH(NO) \cdots COOC_2H_5$$

Der α-Nitrosopropionsäureäther bildet prachtvoll atlasglänzende, lange Prismen oder Nadeln. Er schmilzt bei 94° C. und siedet unter

geringer Zersetzung bei 233° C. (corr.). Er besitzt saure Eigenschaften, die offenbar durch die Gruppe $C\frac{NO}{H}$ veranlasst sind; seine Alkalilösungen sind indessen nicht, wie die der beschriebenen Nitrosoketone, gelb, sondern farblos. Mit Phenol und conc. H_2SO_4 giebt er, entgegen dem Verhalten des Nitrosoketons, keine Farbenreaction. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether etc., auch aus warmem Wasser lässt er sich umkrystallisiren. Beim Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge wird er verseift und Aether entzieht der angesäuerten Lösung die weiter unten beschriebene α-Nitrosopropionsäure.

Die Ausbeute an Nitrosopropionsäureäther beträgt etwa 2,5 Gr. auf 15 Gr. Methylacetessigäther.

α-Nitrosopropionsäure $CH_3 \cdots CH(NO) \cdots COOH$.

Die Darstellung geschieht, wie schon gesagt, wie die des Aethers, nur mit dem Unterschiede, dass man die mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure behandelte und dann mit Kali übersättigte Lösung vor dem zweitmaligen Ansäuren 2 bis 3 Tage stehen lässt. Die alsdann mit Schwefelsäure übersättigte Lösung wird mehrmals mit viel Aether extrahirt, welcher alsdann, nach theilweisem Abdestilliren, beim längeren Stehen über Schwefelsäure eine mit Flüssigkeit durchtränkte, kleinkörnige Krystallmasse hinterlässt. Diese wird abgepresst und durch einmaliges Umkrystallisiren chemisch rein erhalten; es gelingt dies sehr leicht, selbst wenn die rohe Säure, wie zuweilen der Fall, noch Beimengungen ihres Esters u. s. w. enthält; sie ist nämlich in Aether, selbst siedendem, schwer löslich und kann daher durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Aether leicht von den in Aether sehr löslichen Beimengungen befreit werden.

	Berechnet für Nitrosopropionsäure	Gefunden
C	34.95	35.33
H	4.85	5.15
N	13.59	13.83

Die Säure bildet kleine, körnige weisse Krystalle, welche sich von dem zuvor beschriebenen Körper durchaus unterscheiden. Weder schmelzbar noch flüchtig, zersetzt sie sich plötzlich bei 177° C. unter heftiger Gasentwicklung und lebhaftem Aufkochen. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie keine Farbenreaction. Sie löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlensaure Salze; so löst sie sich in Soda unter Aufbrausen. In Aether ist sie sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. In gerade der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, giebt sie mit Silbernitrat einen flockigen weissen Niederschlag von

Nitrosopropionsaurem Silber $CH_3 \cdots CH\,NO \cdots COO\,Ag$,

welches ein in Wasser unlösliches, gegen Licht wenig empfindliches

Pulver bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich rasch unter Aufblähen, ohne indessen zu detoniren.

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.43	51.33

Die sonderbare Entstehung der Säure beim Stehenlassen der alkalischen, zur Darstellung des Esters dienenden Lauge ist offenbar ein langsam bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehender Verseifungsprocess.

Nitrosoacethylaceton.

Die Darstellung dieses Körpers aus Aethylacetessigäther, wässerigem Kali und salpetriger Säure ist in unserer vorigen Abhandlung beschrieben. In der Erwartung, Nitrosobuttersäure und deren Aether zu erhalten, behandelten wir nun den Aethylacetessigäther nach dem für die Bereitung der Nitrosopropionsäure und ihres Aethylesters beschriebenen Verfahren; wir konnten indessen hier die Säurespaltung nicht erzielen, es wurde stets Nitrosoäthylaceton $CH_3 \cdots CO \cdots CH(NO) \cdots CH_2 \cdots CH_3$ erhalten. Wir beschrieben diesen Körper als weisse, bei 53—55° C. schmelzende, sich bei der Destillation theilweise zersetzende Krystalle. Wir können dem hinzufügen, dass die Substanz im luftverdünnten Raum völlig unzersetzt destillirt. Bei Atmosphärendruck fanden wir den Siedepunkt zwischen 183 und 187° C. (corr.); wegen der stets eintretenden geringen Zersetzung ward derselbe nicht ganz constant gefunden.

Nitrosoaceton $CH_3 \cdots CO \cdots CH_2(NO)$.

Der Beschreibung der beiden homologen Nitrosoacetone können wir jetzt auch die des einfachsten, des Nitroso-Dimethylketons hinzufügen.

Wie früher angegeben, entsteht aus Acetessigäther mit 1 Mol. wässerigem Kali und salpetriger Säure: Nitrosoacetessigäther; dasselbe Resultat wird erzielt bei Anwendung von 3 Mol. wässerigem Kali. Verwendet man 1 Mol. alkoholisches Kali und verarbeitet die Masse hintereinander (wie für die Darstellung des Nitrosopropionsäureäthers), so resultirt ein nicht destillirbares Oel, das wir noch nicht rein erhalten konnten. Arbeitet man aber mit Einschaltung einer Unterbrechung von mehreren Tagen nach dem Alkalischmachen (vgl. oben), so resultirt, neben reichlichen Mengen eines nicht erstarrenden Oels, das Nitrosodimethylketon. Zur Darstellung desselben verfährt man wie folgt: der Acetessigäther wird in Portionen von je 15 Gr. verarbeitet; man giebt ihn zu einer Lösung von 1 Mol. alkoholischem Kali, die man genau, wie für die Darstellung des Nitrosopropionsäureäthers angegeben, bereitet. Man verdünnt dann mit Wasser, fügt 1 Mol. Kaliumnitritlösung hinzu, säuert mit verdünnter

Schwefelsäure an, übersättigt wieder mit Kali, extrahirt den unangegriffenen Acetessigäther mit Aether und überlässt die alkalische Flüssigkeit 3 bis 4 Tage sich selbst. Hierauf wird dieselbe mit Schwefelsäure angesäuert, mehrmals mit Aether extrahirt, dieser grösstentheils durch Destillation und vollständig durch mehrtägiges Stehen über Schwefelsäure entfernt. So resultirt ein hellgelbes Oel, welches man am besten dadurch zur Krystallisation bringt, dass man zunächst einige Tropfen desselben auf einer Schaale mit flachem Boden ausbreitet und über Schwefelsäure stehen lässt. Alsbald, zumal beim öfteren Umrühren, scheiden sich Krystalle aus. Man giesst auf diese etwas mehr des Oeles, vertheilt dann den Rest desselben in eine Anzahl flacher Schaalen und ruft in den einzelnen Portionen die Krystallisation durch Einbringen einiger der zuerst erhaltenen Krystalle hervor. Dann werden die einzelnen Schaalen mehrere Tage unter öfterem Umrühren über Schwefelsäure stehen gelassen. Sobald der Inhalt der Schaalen in einen Krystallbrei verwandelt ist, filtrirt man mittelst der Saugpumpe und presst die Krystalle gut ab. Aus dem Filtrat lassen sich durch erneutes Ausbreiten auf den flachen Böden der noch mit Krystallresiduen erfüllten Schaalen noch weitere Krystallmengen gewinnen. Die Ausbeute beträgt ca. 12 pCt. des angewandten Acetessigäthers. Durch einmalige Krystallisation und Trocknen über Schwefelsäure wird die Substanz rein erhalten. Die Analyse bestätigte die Formel

$$CH_3 \cdots CO \cdots CH_2NO.$$

	Berechnet für Nitrosoaceton	Gefunden	
C	41.38	41.27	
H	5.75	6.09	
N	16.09	15.68	15.84.

Das Nitrosoaceton entsteht aus dem Nitrosoacetessigäther durch normale Kohlensäure-Ketonspaltung:

$$\begin{matrix} H \cdots \\ NO \cdots \end{matrix} C \cdots \begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO.O|C_2H_5 \end{matrix} \Big| + HO \Big| H = CO_2 + C_2H_5OH + CH_3 \cdots CO \cdots CH_2NO.$$

Dasselbe bildet silberglänzende Blättchen oder Prismen, welche in Aether sowie kaltem und warmem Wasser sehr leicht löslich sind. Es ist mit Wasserdämpfen leicht destillirbar und verflüchtigt sich mit ihnen sogar fast vollständig beim Eindunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure. Selbstredend hat es saure Eigenschaften, seine Alkalilösung ist, wie die der übrigen Nitrosoketone, intensiv gelb gefärbt. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt das Keton eine gelbe Lösung. Es schmilzt bei 65° C. und erstarrt beim Abkühlen sofort. Ganz kleine Proben lassen sich (im Schmelzpunktsröhrchen) unzersetzt destilliren, allein einigermaassen grössere (selbst nur wenige Centigramme betragend) sind nicht destillirbar; im Anilindampf siedet die Substanz

noch nicht, beginnt aber schon sich zu zersetzen, dagegen kocht sie lebhaft unter starker Zersetzung im Dampfe von Benzoëäther. Interessant ist, dass ihr nächst höheres Homologes, $CH_3 \cdots CO \cdots CH(NO) \cdots CH_3$ völlig unzersetzt destillirt (bei 185—186°). Die grössere Zersetzbarkeit des Nitrosodimethylketons dürfte auf die Anwesenheit der Gruppe $CH_2 \cdots NO$ zurückzuführen sein, welche eine Wasserabspaltung ermöglicht.

Schliesslich möge hier eine Berichtigung Platz finden. Die in unserer vorigen Abhandlung beschriebene Rothfärbung, welche die Nitrosokörper beim Behandeln mit Anilin und Eisessig zeigten, beruht auf einem Irrthum. Die zufällig benutzte Essigsäure, ein aus der ersten Quelle als 99—100procentiger Eisessig bezogenes und, nach dem Anblicke zu urtheilen, tadelloses Präparat, hat sonderbarerweise die Eigenschaft, sich mit reinem Anilin (ca. ⅓ ihres Volumens) feurig roth zu färben. Diese Reaction kommt also den Nitrosokörpern nicht zu.

Theoretische Betrachtungen über Entstehung, Constitution und Eigenschaften der beschriebenen Körper behalten wir uns für eine ausführlichere Publication an anderem Orte vor. Ueber die Reactionen der Nitrosokörper, namentlich ihr Verhalten bei der Reduction und Oxydation, hoffen wir in diesen Berichten bald Weiteres mittheilen zu können.

Zürich, März 1878.

---

168. Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg: Zur Bildung des Naphtalins und des Methylvioletts.

(Eingegangen am 30. März; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlaufe unserer Untersuchung über die Bildung von Anilinfarbstoffen mittelst Brom, deren erstes Resultat wir im verflossenen Jahre mittheilten [1]), machten wir die Erfahrung, dass die Ausbeute an Farbstoff wesentlich von der Zeitdauer der Operation beeinflusst wird. Wir theilten mit, dass wenn man gleiche Moleküle Dimethylanilin und Brom einige Stunden lang nicht über 120° erhitzt, ein schön blauvioletter Farbstoff entsteht, dessen Analyse auf 1 Mol. Tetramethylrosanilin 4 Mol. Bromwasserstoff ergab. Das Auffallende dieses Resultates gebot eine eingehendere Untersuchung; wie wir es an einem anderen Orte ausführlicher mittheilen werden, ergab dieselbe, dass eines der Bromatome substituirend in die Base eintritt, die drei übrigen mit dem bromirten Tetramethylrosanilin ein Tribromhydrat bilden.

Aus dem in Alkohol gelösten Farbstoff wurde die Base mit Aetznatron ausgefällt und zeigte dieselbe nach der Reinigung beträchtlichen

[1]) Diese Berichte X, 1845.

Bromgehalt. Die Brombestimmung des Blauvioletts, welche ein Mol. Bromwasserstoff ergab, wurde nach der Methode von Carius ausgeführt, musste daher die Totalität der vorhandenen Bromatome liefern und, da wir an eine Substitution nicht gleich dachten, so ergab uns die Zusammenstellung der Analyse ein Tetrabromhydrat.

Die Formel $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . 4HBr$ verlangt 46.98 pCt. Br; gefunden wurden 46.42 pCt. Br.

Nachdem die Base als brombaltig erkannt war, musste natürlich ein anderer Weg zur Bromwasserstoffbestimmung eingeschlagen werden. Wir lösten den Farbstoff in Alkohol und fällten den Bromwasserstoff mit alkoholischer Silbernitratlösung, das ausgefällte Bromsilber lieferte Zahlen, welche einem Tribromhydrat entsprechen; der Farbstoff wäre demnach ein Monobromtetramethylrosanilintribromhydrat

$$C_{20}H_{14}Br(CH_3)_4N_3 . 3HBr.$$

	Berechnet für 3 Mol. HBr.		Gefunden
Br	35.34		35.86

Diese Verbindung entsteht nur bei vorsichtigem Arbeiten; wird die Operation zu rasch ausgeführt, steigt die Temperatur nur kurze Zeit über 120°, so entstehen sofort, wie wir ebenfalls bereits mittheilten, mehr rothgefärbte, bromärmere Nüancen, die Ausbeute an Farbstoff ist dann aber grösser und bilden sich nun geringe Mengen von Nebenprodukten. Angesichts dieser Thatsachen schien es von Interesse, die Nebenprodukte zu studiren, welche bei der Bildung des Blauvioletts entstehen.

Gleiche Moleküle Dimethylanilin und Brom wurden 8—9 Stunden lang auf 110—120° erhitzt, die Masse alsdann mit Sand verrieben und mit Benzol ausgezogen. Nachdem die Benzollösung einer Destillatien unterworfen war, blieb eine krystallinische Masse zurück, welche behufs der Reinigung mit Wasserdämpfen im Kohlensäurestrom destillirt wurde. Es setzten sich im Retortenhalse grosse, schwach gelblich gefärbte Krystallblätter in ziemlicher Menge ab, deren Aussehen und Geruch auf einen Kohlenwasserstoff schliessen liess; das Produkt war jedoch noch brombaltig. Zur Entfernung des hartnäckig anhängenden Broms wurden die Krystalle zunächst mit alkoholischer Kalilauge erhitzt und schliesslich über Aetzkalk sublimirt. Das Sublimat bildet grosse, glänzende, fettig anzufühlende Blätter von theerartigem Geruch; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in grossen, äusserst dünnen, rhombischen Blättern, welche bei 79° schmelzen. Die angeführten Eigenschaften liessen auf Naphtalin schliessen, welches auch durch Analyse und Dampfdichtebestimmung bestätigt ward.

	Berechnet		Gefunden.
C_{10}	120	93.75	93.41
H_8	8	6.25	6.55
	128.		

Die nach V. Meyer [1]) im Schwefeldampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung liefert nachstehende Zahlen

Angewandte Substanz . .	0.0514 Gr.
Angewandtes Metall . . .	265.1 -
Ausgeflossenes Metall . .	222.2 -
Barometerstand	717 Mm.
Temperatur	17°
Wirksame Metallsäule . .	55 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8$	Gefunden
Dichte	4.42	5.54

Was die Bildung des Naphtalins aus Dimethylanilin anbetrifft, so scheint uns vorläufig folgende Gleichung dieselbe zu erklären:

$$2C_6H_5N.(CH_3)_2 + Br_4 = C_{10}H_8 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + 4HBr.$$

Es würde demnach das Dimethylanilin mit Brom sich in Naphtalin, Anilin, Ammoniak und Bromwasserstoff umsetzen. Als einzig directen Beweis der Entstehung von Anilin können wir vorläufig nur anführen, dass wir gleichzeitig eine geringe Menge eines rothen, in Wasser löslichen Farbstoffes erhielten, der Seide genau wie Fuchsin anfärbt Dieser uns anfangs auffallende Umstand findet nun seine Erklärung, indem das gebildete Anilin mit Brom theilweise Rosanilin bildet. Die Entstehung des Naphtalins aus Dimethylanilin zeigt auf eine molekulare Wanderung hin, wie sie A. W. Hofmann in seiner klassischen Arbeiten über „die Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül" und über „die Umwandlung des Anilins in Toluidin" nachgewiesen hat. Auffallend ist die niedrige Temperatur, bei welcher wir das Naphtalin erhielten, bei der also die molekulare Umlagerung stattfand. Die Umwandlung der quartären in tertiäre und secundäre Amine gelang A. W. Hofmann bei 220—230°, diejenige in primäre Amine jedoch erst bei dem Schmelzpunkte des Bleis (335°). Soweit unsere Kenntniss geht, stellte A. W. Hofmann seine Versuche mit dem Chlorhydrat und Jodhydrat an, vielleicht dass bei Verwendung von Bromhydrat die Reaction leichter von statten geht. Wir bemühen uns, die näheren Umstände, durch welche die Naphtalinbildung bedingt wird, festzustellen; es sei noch erwähnt, dass Hr. Terrisse, welcher die Einwirkung des Broms auf ein Gemenge von Dimethylanilin und Benzylchlorid studirt, ebenfalls bei 120° Naphtalin erhalten hat, in dem Falle aber wiederum wenig Farbstoff.

Eine anderweitige Stütze, welche die oben angeführte Gleichung rechtfertigen könnte, finden wir in Folgendem. Weber [2]) beobachtete,

---

[1]) Die im Januarhefte dieser Berichte von V. Meyer mitgetheilte Modification erschien erst nach Ausführung unserer Bestimmung, so dass dieselbe nach dem ursprünglichen Verfahren ausgeführt und berechnet ist.

[2]) Diese Berichte X, 764.

dass concentrirte Salzsäure das Monobromdimethylanilin einerseits in Methylchlorid und Monobromanilin, andererseits in Dimethylanilin und Bromphenol spaltet. Diese Angabe Weber's veranlasste uns zu untersuchen, ob es nicht gelänge, aus Monobromdimethylanilin ebenfalls Naphtalin zu erhalten. Wir erhitzten zu dem Zwecke mehrere Stunden lang reines Monobromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180°. Es bildete sich eine rothbraune, zähe Masse, welche an Wasser einen rothen Farbstoff abgab und die, mit Wasserdämpfen destillirt, ebenfalls Naphtalin, wenn auch nur in unbedeutender Menge, im Retortenhalse absetzt. Das Studium der anderen Produkte, welche bei dieser Reaction entstehen, ist noch nicht beendet; wir wollen vorläufig nur mittheilen, dass bis zu 150° ein schwacher Druck im Rohre entsteht; schliesst man aber wieder das geöffnete Rohr und erhitzt bis 180°, so wird beim abermaligem Oeffnen kein Druck mehr beobachtet.

Bei dieser Bildung des Naphtalins aus Dimethylanilin und Monobromdimethylanilin dürften die Methylgruppen wohl in ähnlicher Weise angegriffen werden, wie dieses der Fall ist bei der Entstehung des Mesitylens aus Aceton und Schwefelsäure; das negative Sauerstoffatom des Acetons findet sich hier durch Brom ersetzt.

In der citirten Arbeit Weber's findet sich ferner die Angabe, dass, während das Joddimethylanilin beim blossen Erwärmen sich in Methylviolett umsetzt, das Monobromdimethylanilin einer derartigen molekularen Umlagerung nicht fähig ist und sich sogar ohne Zersetzung destilliren lässt. Diese Angabe Weber's ist völlig richtig, wir sind jedoch in der Lage, dieselbe vervollständigen zu können.

Monobromdimethylanilin, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, erleidet keine Veränderung, man kann es auch im geschlossenen Rohre bis auf 150° erhitzen, ohne dass Umsetzung eintritt; steigert man jedoch die Temperatur bis auf 180°, so ist nach einigen Stunden alles Monobromdimethylanilin umgewandelt. Im Rohr herrscht kein Druck, hingegen finden sich in demselben zwei prachtvolle Farbstoffe, ein wunderschön blauvioletter, der mit den von uns bereits beschriebenen identisch zu sein scheint und ein rother Farbstoff. Die Umwandlung in Rosanilinderivate scheint eine fast quantitative zu sein, da nur äusserst minimale Mengen von Nebenprodukten erhalten wurden; wir glauben unter denselben ebenfalls Spuren von Naphtalin erkannt zu haben.

Um in jeder Weise sicher zu gehen, dass die erhaltenen Resultate nicht etwa Verunreinigungen zuzuschreiben seien, haben wir das verwendete Dimethylanilin auf das Gewissenhafteste untersucht; dasselbe war ein chemisch reines Produkt. Es siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 192° (corr.), erstarrte bei + 0,5°, gab

mit Chlorkalklösung keine Fuchsinreaction, löste sich leicht und ohne Bildung von Anilinsulfat in verdünnter Schwefelsäure und wurde seine völlige Reinheit schliesslich noch durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Lausanne, im März 1878.

---

169. C. Wachendorff: Ueber Urethan-Benzoësäure.

(Eingegangen am 5. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor zwei Jahren hat Griess[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure die Oxäthylcarboxamidobenzoësäure

$$CO\left\{\begin{matrix} NH.C_6H_4.CO_2H \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

dargestellt und gleichzeitig die einfachen Beziehungen dieser Säure zum Urethan durch ihre Synthese aus Amidobenzoësäure und Chlorkohlensäure-Aethyläther nachgewiesen. Durch letztere Reaction erhielt auch ich vor längerer Zeit, bevor ich von den Griess'schen Versuchen Kentniss hatte, die Oxäthylcarboxamidobenzoësäure, welche ich im Folgenden mit dem kürzeren Namen Urethan-Benzoësäure bezeichnen werde. Es waren wesentlich zwei Gesichtspunkte, welche mich neuerdings zum Studium dieser Säure (im Einverständniss ihres Entdeckers) veranlassten.

Nach der grundlegenden Untersuchung A. W. Hofmann's besitzen die Urethane die Fähigkeit unter Abspaltung von Alkohol in die zugehörigen Isocyanate überzugehen; daher konnte man die Umwandlung der Urethan-Benzoësäure in ein eigenthümliches Derivat der Isocyansäure, $CON.C_6H_4.CO_2H$, erwarten, welches Rathke und Schaefer[2]) allerdings schon im Jahre 1873 aus Senfölbenzoësäure gewonnen, damals aber aus Mangel aus hinreichendem Material nicht eingehender studirt haben. Ferner wünschte ich festzustellen, ob die Urethan-Benzoësäure in ähnlicher Weise, wie sich Urethan in Harnstoff überführen lässt, durch Ammoniak und Amine in Uramidobenzoësäure und deren Substitute umgewandelt werde oder aber der wahrscheinlicheren Spaltung in Harnstoff beziehungsweise substituirte Harnstoffe und Amidobenzoësäure unterliege.

Erhitzt man Urethan-Benzoësäure wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Alkohol und Kohlensäure ab, und die Schmelze erstarrt unter lebhafter Gasentwicklung allmählich wieder zu einer spröden Masse. Aus dieser konnten durch geeignete Behandlungsweise bis jetzt zwei Produkte isolirt werden: 1) eine sehr

---

[1]) Diese Berichte IX, 796.
[2]) Ann. Ch. Ph. 169, 101.

hoch schmelzende Säure, 2) ein indifferenter Körper vom Schmelzpunkt 100—101°.

Die Reindarstellung der Säure (1) bot erhebliche Schwierigkeiten, weil sie sich in den meisten, zur Krystallisation verwendbaren Lösungsmitteln nur sehr schwer löste und weder selbst krystallisirte, noch auch krystallisirbare Salze gab. Nur der Aethyläther zeigte bessere Eigenschaften und schied sich nach hinlänglicher Reinigung aus heissem verdünnten Alkohol in kleinen, wolligen Nädelchen aus, welche bei 160.5° schmolzen. Er ist nach Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit dem Aethyläther der Carboxamidobenzoësäure, $CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$, welche von Griess[1]) zuerst aus Uramidobenzoësäure dargestellt und später von Rathke und Schaefer[2]) als Harnstoff-Benzoësäure beschrieben worden ist.

Der indifferente Körper (2) krystallisirte aus heissem verdünnten Alkohol in glänzenden Blättchen oder Täfelchen. Seine Zusammensetzung stimmte mit der Formel des Urethan-Benzoësäure-Aethyläthers überein

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases},$$

mit welchem er in der That identisch ist.

Dieser Aether ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. Von kaltem Wasser wird er nicht gelöst, ziemlich leicht von heissem Wasser, aus dem er sich beim Erkalten in dünnen, farbigen Blättchen ausscheidet. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in mikroskopischen Täfelchen, welche oft zu gut ausgebildeten Zwillingen verwachsen sind.

Die auf den ersten Blick etwas befremdliche Spaltung der Urethan-Benzoësäure in Carboxamidobenzoësäure, Urethan-Benzoësäure-Aether, Alkohol und Kohlensäure wird sofort verständlich, wenn man der Reaction schrittweise folgt und dabei dem chemischen Charakter der Zwischenprodukte Rechnung trägt.

Dem Typus der Urethane angehörend, zerfällt die Urethan-Benzoësäure zunächst in $CON.C_6H_4.CO_2H$ und Alkohol

$$(1)\quad CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2H\\OC_2H_5\end{cases} = CON.C_6H_4.CO_2H + C_2H_6O.$$

Der Alkohol ätherificirt ein zweites Molecül Urethan-Benzoësäure, wodurch Wasser gebildet wird, welches die Verseifung und Spaltung eines dritten Molecüls Urethan-Benzoësäure veranlasst.

$$(2)\quad CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2H\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_6O$$
$$= CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + H_2O.$$

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. IV, 389 und 650.
[2]) L. c.

$$(3)\quad CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_4.CO_2H\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + H_2O$$
$$= NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_2H_6O + CO_2.$$

Endlich vereinigen sich, nach Analogie der Harnstoff-Bildung aus Cyansäure und Ammoniak, $CON.C_6H_4.CO_2H$ (1) und Amidobenzoësäure (3) zu Carboxamidobenzoësäure:

$$(4)\quad CON.C_6H_4.CO_2H + NH_2.C_6H_4.CO_2H$$
$$= CO(NH.C_6H_4CO_2H)_2.$$

Will man sämmtliche Gleichungen vereinigen, so nehmen sie folgende summarische Form an:

$$3(C_{10}H_{11}O_4N) = C_{15}H_{12}O_5N_2 + C_{12}H_{15}O_4N + C_2H_6O + CO_2.$$

Urethan-Benzoë-säure — Carboxamido-benzoësäure — Urethan-Benzoë-säure-Aether — Alkohol — Kohlen-säure

Freilich bleiben diese Gleichungen hypothetisch, solange sie nicht durch quantitative Versuch gestützt werden, indess darf man bezüglich dieser Forderung doch nicht ausser Acht lassen, dass neben den genannten Reactionen andere — und nicht immer in untergeordneter Weise — verlaufen, und dass in den seltensten Fällen eine exacte Trennung so mannigfacher Reactionsproducte ohne erheblichen Verlust ausführbar ist.

Den Aethyläther der Urethan-Benzoësäure kann man aus dem Silbersalz dieser Säure oder zweckmässiger durch Sättigen der alkoholischen Säure-Lösung mit Salzsäure darstellen. Er ist beständiger als die Urethan-Benzoësäure und zersetzt sich bei der Destillation nur zum kleinsten Theil, aber — wie jene — unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure. In beiden Fällen nimmt demnach die Reaction eine verwandte Richtung, nur spaltet sich der Aether noch viel weniger glatt und verwandelt sich (vermuthlich unter Abgabe von Wasser) in harzartige Produkte. In der That gelang es nur einmal, aus dem Aether eine kleine Menge eines in moosartig verflochtenen Nädelchen krystallisirenden Körpers (Schmelzpunkt 160 bis 161°) zu gewinnen, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Aethyläther der Carboxamidobenzoësäure identisch ist.

Wird Urethan-Benzoësäure mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt, so entsteht Amidobenzoësäure (Schmelzpunkt 172°) und Harnstoff, welcher an seinem Schmelzpunkt (130°) und der charakteristischen Biuret-Reaction erkannt wurde. Die Reaction lässt sich durch folgende beide Gleichungen veranschaulichen:

$$(1)\quad CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_4.CO_2H\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + NH_3$$
$$= CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_4.CO_2H\\NH_2\end{matrix}\right. + C_2H_6O.$$

$$(2)\quad CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_4.CO_2H\\NH_2\end{matrix}\right. + NH_3$$
$$= CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + NH_2.C_6H_4.CO_2H.$$

Von diesen Gleichungen erscheint die letztere als Umkehrung der Griess'schen Synthese der Uramidobenzoësäure, welche bekanntlich durch Zusammenschmelzen von Amidobenzoësäure mit Harnstoff entsteht, während im Uebrigen für beide Gleichungen die Umwandlung des Carbanilidsäure-Aethyläthers[1]) in Harnstoff und Anilin als prototypische Reaction gelten kann.

Aehnlich der Urethan-Benzoësäure verhält sich deren Aethyläther gegen alkoholisches Ammoniak; er geht unter denselben Reactionsbedingungen in Harnstoff und Amidobenzoësäure-Aethyläther über.

Durch wässeriges Ammoniak (spec. Gew. 0.910) wird Urethan-Benzoësäure ebenfalls in Amidobenzoësäure und Harnstoff resp. dessen Zersetzungsprodukte, Ammoniak und Kohlensäure, gespalten, während ihr Aethyläther — vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht über 100° hinaus steigt — zu einem Theil verseift, zum andern in das Amid

$$CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_4.CO.NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

verwandelt wird. Dass dem Amid diese Constitution, und nicht die gleichfalls denkbare

$$CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_4.CO_2C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$$

zukommt, dass es mit anderen Worten als Abkömmling des Urethans und nicht des Harnstoffs aufzufassen ist, habe ich durch seine Ueberführung in Urethan-Benzoësäure festgestellt.

Das Urethan-Benzamid besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in concentrirter Salzsäure, besonders beim Erwärmen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, auch in Chloroform, schwer löslich in Benzol, selbst in heissem Benzol, aus welchem es beim Erkalten in platten Nädelchen vom Schmelzpunkt 157—158° krystallisirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heissem Wasser.

Die Einwirkung des Anilins auf Urethan-Benzoësäure-Aethyläther ist im Princip von der Wirkungsweise des Ammoniaks nicht verschieden. Wie dort tritt auch hier Amidobenzoësäureäther unter den Spaltungsprodukten auf, und an Stelle von Harnstoff Diphenylharnstoff; dass sich gleichzeitig in geringerer Menge Triphenylcyanurat bildet, ist sehr wahrscheinlich, doch bisher nicht erwiesen. Der Di-

[1]) Wilm und Wischin, Ann. Chem. Pharm. 147, 157. Vergl. auch Claus, diese Berichte IX, 693.

phenylharnstoff wurde durch seine Ueberführung in Phenylisocyanat und α-Triphenylguanidin identificirt.

Schliesslich bemerke ich, dass die Mehrzahl der erwähnten Reactionsproducte analysirt wurde.

Vorstehende Versuche habe ich im chemischen Institute des Herrn Professor Dr. Th. Zincke in Marburg begonnen und im Universitäts-Laboratorium zu Bonn beendigt.

---

170. E. v. Gerichten u. W. Rössler: Ueber die Fittica'sche Oxyparatoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie. Erlangen.]
(Eingegangen am 4. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Fittica beschrieb im 7. Jahrgang dieser Berichte S. 927 eine Oxyparatoluylsäure, die er aus der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°) aus Cymol durch Amidirung, Diazotirung u. s. w. erhalten haben will. Diese Oxytoluylsäure färbt Eisenchlorid nicht. Eine andere Oxyparatoluylsäure erhielt jüngst O. Jacobsen [1]) durch Schmelzen von Paroxylenol mit Kalihydrat; diese Oxytoluylsäure schmilzt bei 174°. Die dritte bis jetzt beschriebene Oxytoluylsäure ist die von Flesch aus Sulfotoluylsäure und von v. Gerichten aus Chlor- udd Bromtoluylsäure erhaltene (Schmpkt. 203°). Theoretisch vorauszusehen sind zwei Oxyparatoluylsäuren.

Betrachtet man die Barium- und Calciumsalze der Chlor-, Brom- und Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°), so fällt die ausserordentliche Uebereinstimmung desselben auf, eine Uebereinstimmung, die auf analoge Beziehungen der negativen Atome resp. Atomgruppen zu Methyl und Carboxyl in obigen drei substituirten Toluylsäuren schliessen lassen darf. Wir haben nämlich:

Bromtoluylsaures Barium $(C_6H_3.CH_3.BrCOO)_2Ba + 4H_2O$ (Jannasch und Dickmann).

Chlortoluylsaures Barium $(C_6H_3.CH_3.ClCOO)_2Ba + 4H_2O$ (v. Gerichten).

Nitrotoluylsaures Barium $(C_6H_3.CH_3.NO_2COO)_2Ba + 4H_2O$ (Ahrens).

Bromtoluylsaures Calcium $(C_6H_3.CH_3.Br.COO)_2Ca + 3H_2O$ (Jannasch und Dickmann).

Chlortoluylsaures Calcium $(C_6H_3.CH_3.Cl.COO)_2Ca + 3H_2O$ (v. Gerichten).

Nitrotoluylsaures Calcium $(C_6H_3.CH_3.NOCOO)_2Ca + 3H_2O$ (Ahrens).

---

[1]) Diese Berichte XI, 381.

Aus diesem Grunde wurde die Wiederholung des Fittica'schen Versuches vorgenommen in der Erwartung, dass die Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°), wie die Chlor- und Bromtoluylsäure die Flesch'sche Oxytoluylsäure liefern werde und diese Erwartung wurde nicht getäuscht. Zunächst wurde die Nitrotoluylsäure übergeführt in die Ahrens'sche Amidotoluylsäure; dieselbe zeigte genau den Schmelzpunkt 164°. Beim Eintragen dieser Amidotoluylsäure in eine frisch bereitete Lösung salpetriger Säure erhielt Ahrens [1]) keine Oxysäure, sondern wegen der grossen Neigung der Amidosäure sich zu nitriren sofort eine Nitroxytoluylsäure vom Schmelzpunkt 187—188°. Fittica behandelt nun die salpetersaure Lösung der Amidotoluylsäure längere Zeit mit salpetriger Säure, er erhält einen feinen, weissen Niederschlag (vielleicht einer Diazosäure), aus der er durch Kochen eine Oxytoluylsäure vom Schmelzpunkt 184° darstellt. Wir haben durch Einleiten von salpetriger Säure in die verdünnte salpetersaure Lösung der Amidosäure niemals eine Oxysäure vom angegebenen Schmelzpunkt, wohl aber jene Ahrens'sche Nitroxytoluylsäure erhalten.

Auf anderem Wege gelang es uns, die der Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°) entsprechende Oxysäure zu gewinnen. Schwefelsaure Amidotoluylsäure, mit Wasser zu einem dünnen Breie verrührt, wird sehr vorsichtig in der Kälte mit salpetriger Säure behandelt, bis die Masse deutlich darnach riecht und die Amidosäure sich fast völlig gelöst hat. Diese Lösung wird mit Wasser verdünnt und gekocht, nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak fast neutralisirt, mit $(\overline{A})_2$ Pb versetzt, von der entstehenden braunen Fällung filtrirt, concentrirt und das beim Erkalten krystallisirende Bleisalz sowohl, wie die Mutterlauge desselben mit verdünnter Shhwefelsäure zersetzt. Aus dem Filtrate beider scheiden sich nach dem Concentriren auf dem Wasserbade, Nadeldrusen einer Säure ab, die umkrystallisirt einen constanten Schmelzpunkt von 202—204° zeigte. Aus dieser Säure wurde zunächst das Bleisalz dargestellt; dasselbe krystallisirt in langen, diamantglänzenden Nadeln, verlor bei 120° getrocknet 5.85 pCt. H_2O und gab 40.7 pCt. Pb. Oxytoluylsaures Blei (Flesch'sche Oxysäure) gab bei 120° getrocknet 5.85 pCt. und 6.04 pCt. H_2O und 40.49 und 40.90 pCt. Pb; verlangt sind für 2 Mol. H_2O 6.6 pCt. H_2O und 40.6 pCt. Pb (auf wasserfreies Salz bezogen). Die Analyse der Säure selbst ergab 63.4 pCt. und 5.4 pCt. H; verlangt sind für Oxytoluylsäure 63.14 pCt. C und 5.2 pCt. H. Die Säure ist demnach unzweifelhaft Oxytoluylsäure, sie hat denselben Schmelzpunkt wie die Oxyparatoluylsäure von Flesch, ihr Bleisalz ist identisch mit dem Bleisalz dieser; daraus folgt vollkommene Identität der der Nitroto-

[1]) Zeitsch. f. Chem. 1869, S. 105.

luylsäure (Schmpkt. 190°) entsprechenden Oxytoluylsäure mit der aus Chlor-, Brom- und Sulfotoluylsäure erhaltenen Oxysäure. Es stünde demnach die Nitrogruppe in der Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°) ebenfalls zu Methyl in Orthostellung. Mit dem eingehenden Studium dieser Oxytoluylsäure von Flesch sind wir übrigens schon seit längerer Zeit beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

Erlangen, den 3. April 1878.

---

171. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Tricarballylsäure im Rübensafte.

(Eingegangen am 3. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anfange der Campagne 77/78 wurde mir eine leider nur geringe Menge eines Niederschlages übergeben, der sich in einem Verdampf-Apparate gebildet hatte, welcher zwei Wochen in Thätigkeit gewesen war. Derselbe bestand aus einer amorphen, körnigen Masse, welche von grau gefärbten Substanzen durchzogen wurde; er erwies sich als in Wasser unlöslich, und konnte durch wiederholtes Schlemmen des Pulvers, von der verunreinigenden Materie leicht getrennt werden. Da sich der nach oftmaliger Reinigung zuletzt als vollkommen weisses Pulver erhaltene Körper als Kalksalz einer organischen Säure erwies, so vermuthete ich in ihm, die bei ähnlichen Gelegenheiten oft beobachtete Citronensäure. Das Salz wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und mit Alkohol ausgeschüttelt; die alkoholische Lösung wurde filtrirt und hierauf mit Aether versetzt, um die in diesem nur wenig lösliche Citronensäure zu fällen; aber obwohl eine grosse Menge Aether zugegeben wurde, entstand kein Niederschlag. Da hiernach das Vorhandensein einer auch in Aether löslichen Säure erwiesen war, so wurde die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet. Erst als fast Alles verflüchtigt war, begannen sich kleine Kryställchen auszuscheiden, die aber von einer braungelb gefärbten Mutterlauge verunreinigt waren, von der sie nur durch sehr oft wiederholtes Ausziehen mit wenig Aether befreit werden konnten. Die gereinigte Substanz wurde noch zweimal aus Aether umkrystallisirt; beim ersten Male zeigte sich derselbe noch gelblich gefärbt, beim zweiten Male blieb er völlig rein, und wurden auch etwas grössere, prismatische Krystalle erhalten. Dieselben waren in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen und sehr leicht löslich, enthielten keinen Stickstoff und schmolzen bei 160.6° (uncorr.). Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C	40.822	40.670	40.910
H	4.704	4.732	4.545
O	54.474	54.598	54.545.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_6H_8O_6$, welches die Formel der Tricarballylsäure ist; die Eigenschaften dieser Säure stimmen ganz mit denen der von mir gefundenen überein, nur liegt der Schmelzpunkt bei 158°. Da nach Angabe der Lehrbücher die Tricarballylsäure ein Silbersalz $C_6H_5Ag_3O_6$ giebt, so wurde dieses aus einem Theile der Substanz dargestellt; es enthielt 65.101 Silber, während die Theorie 65.191 fordert. — Eine Probe der synthetisch dargestellten Säure, welche ich der Güte des H. Prof. Claus verdanke, erwies sich in allen Stücken als vollkommen identisch mit meinem Präparat.

In späterer Jahreszeit ist es mir nicht mehr gelungen, die Säure aufzufinden, obwohl alle zur Verarbeitung gekommenen Rüben ganz ungewöhnlich reich an organischer Substanz waren; zwei Niederschläge, die ich analysirte, enthielten ebenso wie ein dritter, der mir aus einer benachbarten Fabrik zukam, nur Citronensäure. Da die am Anfange der Campagne verarbeitete Rübe noch sehr unreif, Ende August geerntet worden war, und bei sehr hoher Temperatur längere Zeit im Magazine lag, bevor die Arbeit begann, so ist es entweder möglich, dass sie schon beim Einernten jene Säure enthielt, oder dass letztere ein unter diesen besonderen Umständen entstandenes Umsetzungsprodukt der Citronensäure ist; bei der nahen Beziehung, in der die beiden Säuren stehen, ist letztere Vermuthung nicht unwahrscheinlich. Schon Schwader (Liebig's Annalen 131, 370) fand in einer Concretion aus einem Verdampf-Apparate neben citronensaurem Kalk auch das Kalksalz einer anderen organischen Säure, deren Natur er aber nicht festgestellt hat. Jedenfalls werden künftige Untersuchungen darüber Aufschluss geben, ob wir es hier mit einem regelmässigen, oder einem nur unter abnormen Verhältnissen auftretenden Begleiter des Zuckers in der unreifen Rübe zu thun haben.

Zuckerfabrik Nagy-Surany (Ungarn).

---

172. R. S. Dale u. C. Schorlemmer: Ueber das Aurin.

(Eingegangen am 2. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Mittheilung haben wir gezeigt, dass beim längeren Erhitzen von Aurin mit Ammoniak eine Base entsteht, welche alle Eigenschaften des Rosanilins hat. Die von uns aufgestellte Formel $C_{20}H_{14}O_3$ ist aber nicht in Einklang zu bringen mit Hof-

mann's Rosanilinformel $C_{20}H_{19}N_3$, wesshalb wir uns zunächst damit beschäftigten, grössere Mengen von reinem Aurin darzustellen, mit der Absicht, es in die Base zu verwandeln. Man erhält dasselbe zwar leicht aus reinem Phenol, wenn man unter gewissen Bedingungen arbeitet; aber die Reaction geht nur langsam voran und die Ausbeute ist nicht besonders gut. Wir haben daher versucht, es aus einem guten Handelsprodukt abzuscheiden und zu dem Zwecke dasselbe auf die schon von uns beschriebene Weise mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde mit Ammoniak gewaschen, mit Essigsäure zersetzt und das erhaltene Aurin so lange wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis die Zusammensetzung constant blieb. Da mit der Abnahme der Beimischungen die Löslichkeit des Aurins sich verringert, so haben wir das Handelsprodukt auch dadurch gereinigt, dass wir es mit kaltem Alkohol wuschen, bis ein verhältnissmässig geringer, krystallinischer Rückstand zurückblieb, welcher dann ebenfalls verschiedenmal aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analysen des Produkts gaben dieselben Zahlen, wie die des nach der ersten Methode gereinigten; aber wir fanden den Kohlenstoffgehalt kleiner, als bei unseren früheren Analysen. Wir krystallisirten desshalb das aus reinem Phenol dargestellte Aurin ebenfalls wiederholt um, und die Analyse desselben, sowie der aus dem Handelsprodukt gewonnenen Präparate geben Zahlen, welche mit der Formel $C_{19}H_{14}O_3$ stimmen.

Während wir noch mit dieser vorbereitenden Arbeit beschäftigt waren, erhielten wir die interessante Mittheilung von E. u. O. Fischer, welche zeigten, dass das aus Paratoluidin dargestellte Rosanilin die Formel $C_{19}H_{17}N_3$ hat und ihm die Constitution $C_{19}H_{11}(NH_2)_3$ zukommt. Das von mir erhaltene Rosanilin halten sie für identisch mit dem ihrigen und geben daher dem letzteren die Constitution $C_{19}H_{11}(OH)_3$. Wir glauben, dass diese Ansicht vollkommen richtig ist. Schon während unserer ersten Untersuchung des Aurins fanden wir, dass es beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid farblose Verbindungen giebt. Die Analyse der Acetylverbindung gab Zahlen, welche auf ein Triacetylaurin deuteten, und die der Benzoylverbindung zeigte, dass ein Benzoylaurin entstanden war; aber welches kann durch Analyse nicht entschieden werden, da die drei möglichen Verbindungen nahezu dieselbe Zusammensetzung haben. Wir setzten damals diese Versuche nicht fort, weil der vollständigen Reinigung dieser Körper sich gewisse Schwierigkeiten entgegenstellten, und wir glaubten durch die Untersuchung des rothen Aurins die Frage über die Constitution des Aurins leichter entscheiden zu können. Wir haben jetzt das Acetat und Benzoat des Aurins in grösserer Menge wieder dargestellt, um sie näher zu untersuchen.

Seitdem wir fanden, dass unsere ältere Aurinformel nicht richtig ist, und seine Bildung daher nicht durch die von uns gegebene Gleichung ausgedrückt wird, haben wir mehrere Versuche angestellt, um die Reaction aufzuklären. Wir haben jetzt schon einige interessante Resultate erhalten, welche wir aber erst weiter ausarbeiten wollen, ehe wir sie veröffentlichen.

---

173. E. Schulze u. J. Barbieri: Asparaginsäure und Tyrosin aus Kürbiskeimlingen.

(Eingegangen am 1. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben früher nachgewiesen,[1]) dass aus den Kürbiskeimlingen Glutaminsäure abgeschieden werden kann. Sie findet sich im Safte der Keimlinge höchst wahrscheinlich als Amid (Glutamin) vor. Diese Verbindung, welche ohne Zweifel ein Produkt der während der Keimung erfolgenden Eiweisszersetzung ist, lässt sich nicht durch Krystallisation gewinnen, weil sie vermuthlich zu leicht löslich in Wasser ist; sie zerfällt aber beim Erhitzen der Keimpflanzen-Extrakte mit HCl in Ammoniak und Glutaminsäure und letztere lässt sich nach dem von uns mitgetheilten Verfahren ohne Schwierigkeit zur Abscheidung bringen.

Bei Fortsetzung der Untersuchung haben wir neben Glutaminsäure auch ein wenig Asparaginsäure aus den Extrakten gewonnen. Als die beim Umkrystallisiren der rohen Glutaminsäure erhaltene Mutterlauge (nachdem sie mit etwas Wasser verdünnt war) mit kohlensaurem Kupfer gesättigt und dann eingedampft wurde, schied sich während des Eindampfens zunächst etwas glutaminsaures Kupfer aus; das Filtrat lieferte nach dem Erkalten ein Salz, welches das Aussehen des asparaginsauren Kupfers besass. Da es vermuthlich noch durch glutaminsaures Kupfer verunreinigt war, so zersetzten wir es durch H_2S, sättigten die Lösung der freien Säure wieder in der Hitze mit kohlensaurem Kupfer und liessen rasch erkalten. Es schied sich wieder ein dem asparaginsaurem Kupfer vollkommen gleichendes Salz in feinen, hellblauen Nadeln aus.[2]) Dasselbe gab 23.10 pCt. Cu (während die Formel des asparaginsauren Kupfers = $C_4H_5CuNO_4 + 4\frac{1}{2}$ aq. 23, 02 pCt. Cu verlangt). Die daraus abgeschiedene Säure zeigte den Habitus der Asparaginsäure; sie krystallisirte in sehr feinen, weissen Blättchen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 10.37 pCt. N (die Formel $C_4H_7NO_4$ verlangt 10.53 pCt.).

Auch der analytische Befund entspricht also der Annahme, dass die fragliche Säure Asparaginsäure war. Vermuthlich fand sich die-

---

[1]) Diese Berichte X, 199.

[2]) Während das beigemengte glutaminsaure Kupfer gelöst blieb.

selbe, ebenso wie die Glutaminsäure, in den Keimlingen ursprünglich als Amid, d. h. als Asparagin, vor. Ihre Menge war aber nur eine sehr geringe; 400 Gr. trockne Keimlinge lieferten uns nur etwa 0.5 Gr. asparaginsaures Kupfer.

Ferner haben wir auch Tyrosin in den Kürbiskeimlingen aufgefunden. Zur Abscheidung desselben verfuhren wir in folgender Weise. Frische Keimlinge (welche 2—3 Wochen alt waren) wurden zerrieben, der Saft durch Auslaugen mit kaltem Wasser und Abpressen gewonnen, das Extrakt zur Entfernung des Albumins rasch aufgekocht, auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit Weingeist gefällt. Der so entstandene Niederschlag wurde beseitigt, das alkoholische Filtrat bis zum dünnen Syrup verdunstet und zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine geringe Menge einer in Wasser schwer löslichen Substanz in kleinen, warzenförmigen Aggregaten ausgeschieden. Sie wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, durch Absaugen mittelst der Wasserluftpumpe und Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Bei näherer Untersuchung erwies sich dieser Körper als Tyrosin.

Beim ersten Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir ihn in kleinen Warzen oder kugligen Aggregaten, welche unter dem Mikroskop radial gestreift erschienen. Wurden dieselben aus ammoniakalischem Weingeist umkrystallisirt,[1]) so verwandelten sie sich in feine, weisse Nadeln, welche (wie die mikroskopische Untersuchung zeigte), meist zu Büscheln vereinigt waren und in ihrem Aussehen vollständig dem reinen Tyrosin glichen. Sie lösten sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Ammoniak waren sie leicht löslich.

Sehr charakteristisch für Tyrosin sind bekanntlich die von Hoffmann (oder L. Meyer) und von Piria angegebenen Reactionen. Erhitzt man eine Tyrosinlösung mit Quecksilbernitrat, welches etwas salpetrige Säure enthält, so wird sie tief rosenroth; beim Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus. Wird Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 50° erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit $BaCO_3$ gesättigt, so giebt das Filtrat auf Zusatz von sehr verdünnter Eisenchlorid-Lösung eine schön violette Färbung. Der aus Kürbiskeimlingen gewonnene Körper gab beide Reactionen (und zwar ebenso intensiv, wie ein zum Vergleich benutztes reines Tyrosinpräparat anderer Herkunft). Er gab ferner auch die Scherer'sche Reaction;[2]) seine Identität mit Tyrosin kann daher als zweiffellos betrachtet werden.

---

[1]) Dieses Verfahren ist vor Kurzem von F. Hofmeister (Ann. Chem. Pharm. Bd. 189, S. 16, Anmerkung) zur Reinigung des Tyrosins empfohlen worden.

[2]) Man vergleiche Hoppe-Seyler, physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, S. 156.

Von den stickstoffhaltigen Körpern, welche man als die nächsten krystallisirbaren Spaltungsprodukte der Eiweissubstanzen ansieht, sind jetzt also drei in den Kürbiskeimlingen nachgewiesen worden.[1]) Die Eiweisszersetzung in keimenden Kürbissamen scheint demnach chemisch mit derjenigen zusammenzufallen, welche die Eiweissstoffe unter dem Einfluss von Säuren etc. ausserhalb des Organismus erleiden. Das Gleiche gilt nach den Untersuchungen von v. Gorup-Besanez[2]) auch für den Eiweisszerfall in Wickenkeimlingen.

Bemerkenswerth ist die ungleiche Menge, in welcher die einzelnen Zersetzungsprodukte in den Kürbiskeimlingen auftreten. Während man aus den letzteren eine beträchtliche Menge von Glutaminsäure darstellen kann,[3]) erhält man nur sehr wenig Asparaginsäure; auch Tyrosin findet sich nur sehr spärlich vor. Was die Gründe anbetrifft, welche wahrscheinlich diese Erscheinung bedingen, so verweisen wir auf eine kurze Mittheilung, welche in der letzten Correspondenz aus Zürich[4]) enthalten ist, sowie auf eine ausführliche Abhandlung über die Eiweiszersetzung in Keimpflanzen, welche in nächster Zeit in den landwirthschaftlichen Jahrbüchern zur Veröffentlichung gelangen wird.

Zürich, agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

---

174. H. Gilm: Die Flammenreaction der Borsäure als Vorlesungs-Versuch.

(Eingegangen am 1. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gewöhnliche Methode freie Borsäure durch die grüne Färbung der Weingeistflamme nachzuweisen, giebt wegen der Aetherificirung des Alkohols stets eine leuchtende, nur am Rande grün gefärbte Flamme; selbst dann noch, wenn man die Dämpfe des Borsäureäthers aus einer verticalen Röhre ausströmen und brennen lässt.

Man erhält aber eine gleichmässig gefärbte, prachtvoll grüne Flamme, wenn man nach Art eines Bunsen'schen Gasbrenners die Borsäureätherdämpfe durch ein engeres Röhrchen in ein weiteres ver-

---

[1]) Leucin haben wir bis jetzt nicht auffinden können. Indessen giebt dieses negative Resultat nicht das Recht, die Abwesenheit des genannten Stoffs zu behaupten. Wenn Leucin in einem Pflanzenextrakt nur in geringer Menge vorhanden ist, so wird es sich in der Regel gar nicht nachweisen lassen.

[2]) Diese Berichte X, 780.

[3]) Man vergleiche unsere frühere Mittheilung.

[4]) Diese Berichte XI, 520. Ein Satz dieser Mittheilung ist leider durch Verstellung einiger Zeilen schwer verständlich geworden. Er sollte lauten: „Der Vortragende macht darauf aufmerksam, dass vielleicht manche dieser Eiweisszersetzungsprodukte in den Keimpflanzen rasch zu Eiweiss regenerirt werden und sich deshalb nur in so geringer Menge anzuhäufen vermögen, dass ihr Nachweis auf Schwierigkeiten stösst." Der Rest des Satzes sollte dann in Klammern folgen.

ticales Glasrohr treten lässt, und sie so mit Luft gemischt, an der oberen Mündung desselben anzündet.

Denselben Erfolg erzielt man durch Einleiten der Aetherdämpfe in einen wirklichen Bunsen'schen Brenner, den man, um Condensation zu vermeiden, durch ein untergestelltes Flämmchen warm erhält.

Für den Zweck der qualitativen Analyse genügt ein Kölbchen mit aufgesetztem Kork, in welchen ein kurzes, oben verjüngtes Rohr eingepasst ist, über welches sich eine weitere Röhre beliebig verschieben lässt, um selbst sehr kleine Mengen freier Borsäure namentlich auf Zusatz von wenig Salzsäure deutlich nachweisen zu können. Die Erwartung, in ähnlicher Weise die Flammenreactionen von Lithium Strontium etc. präcisiren zu können, hat sich indess nur theilweise bestätigt; man erhält allerdings gleichmässige, aber nur schwach gefärbte Flammen.

Da, wo Leuchtgas nicht zur Verfügung steht, kann der nur mit Weingeist gespeiste Apparat zweckmässig zur Erzielung einer fast farblosen Flamme für spectralanalytische Versuche benutzt werden.

Wiener-Neustadt (Landesoberrealschule), März 1878.

---

175. Å. G. Ekstrand: Ueber Hydrochinonphtaleïn.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 1. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem das Hydrochinon durch Nietzki's[1]) schöne Darstellungsmethode ein sehr leicht zugänglicher Körper geworden, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer die von Grimm[2]) begonnene, aber wegen Mangels an Material nicht weit geführte Untersuchung des Hydrochinonphtaleïns wieder aufgenommen. Zur Darstellung des Hydrochinons habe ich im Wesentlichen den von Nietzki eingeschlagenen Weg befolgt, nur fand ich es zweckmässiger, das Rohprodukt nicht aus Toluol umzukrystallisiren, sondern es in concentrirter, wässriger Lösung unter Zusatz von etwas schwefliger Säure mit Thierkohle zu kochen, worauf das Hydrochinon aus der abfiltrirten Lösung nach einigem Stehen in grossen, farblosen Prismen auskrystallisirt.

Die Zusammenstellung des Phtaleïns ist die von Grimm angegebene

$$C_6H_4\begin{matrix} COC_6H_3 \diagup OH \\ \\ COC_6H_3 \diagdown OH \end{matrix}\!\!>O\ ,$$

es ist also mit dem Fluoresceïn isomer, verhält sich aber wie das Phtalein des Phenols und entspricht darin vollständig dem Phtaleïn

[1]) Diese Berichte X, 1984 und 2003.
[2]) Ebendaselbst VI, 506.

des Orcins[1]). Wie dieses letztere giebt es eine Diacetyl- und eine Pentabromverbindung. Bei der Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub nimmt es 2 At. Wasserstoff auf und giebt ein schön krystallisirendes Phtalin. Doch ist dazu längeres Kochen nothwendig, bei kürzerem erhält man ein harziges Produkt wie das von Grimm beschriebene.

Hydrochinonphtaleïn. Grimm hat bei der Darstellung des Phtaleïns mit Schwefelsäure immer nur 20—25 pCt. erhalten, ich war darin nicht glücklicher und habe daher die Anwendung des Zinnchlorids vorgezogen, wobei die Ausbeute 70 pCt. von der angewendeten Menge Hydrochinon übersteigt.

2 Moleküle Hydrochinon werden mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid und dem zwei- bis dreifachen Gewichte an Zinnchlorid 12 bis 14 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Produkt wird zum Entfernen von Zinnchlorid und unverändertem Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid andauernd mit Wasser gekocht. Im Anfange zähe, wird es allmälig krystallinisch, besonders wenn man Sorge trägt, die Kuchen möglichst zu zerkleinern. Der krystallinische Rückstand wird in verdünntem Weingeist gelöst und lange mit Thierkohle gekocht.

Das Filtrat, zuerst trübe, erstarrt nach und nach zu einer Masse verfilzter Nadeln.

Das reine Phtaleïn ist farblos und schmilzt bei 226—227° (uncorr.) Grimm giebt 233—234° an.

Es löst sich sehr unbedeutend in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Tafeln aus. Holzgeist, Weingeist, Eisessig und Aceton nehmen es leicht auf, besonders beim Erwärmen. Aether verhält sich ebenso und giebt beim Verdunsten lange Nadeln. Chloroform und Benzol lösen auch beim Erwärmen nur wenig und Ligroin scheint garnichts davon aufzunehmen.

Die aus Weingeist krystallisirenden Nadeln sind, wie Grimm angegeben hat, eine Alkoholverbindung mit einem Molekül Alkohol.

Wenn die weingeistige Lösung des Phtaleïns mit viel Wasser versetzt wird, erhält man einen Niederschlag von Nadeln, die sich aber bei anhaltendem Kochen in flimmernde Blättchen umwandeln. Das Salz enthält jetzt, nach Grimm, statt des Alkoholes 1 Mol. Wasser, was ich auch bestätigt fand.

Die Leichtigkeit, womit sich Wasser und Alkohol durch einander ersetzen lassen, lässt vermuthen, dass das Wasser als Krystallwasser und nicht zur Bildung von Hydroxylgruppen, d. h. zur Bildung eines Tetrahydrates in's Molekül eingetreten ist.

Für diese Auffassung scheint auch der Umstand zu sprechen, dass 1 Mol. H_2O verhältnissmässig leicht, schon unter 160° aus der

[1]) Emil Fischer, Ann. 183, S. 63.

Verbindung ausgetrieben wird. Ausserdem habe ich keinen Unterschied in den Eigenschaften und Verhältnissen des wasserhaltigen und des getrockneten Produktes auffinden können. Namentlich ist die Darstellung eines Tetracetylphtaleïns nicht gelungen.

Durch alkalische Flüssigkeiten wird das Phtaleïn tiefviolett gefärbt. Beim Kochen oder auch beim Stehen wird die Lösung bald braun und missfarbig. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es mit rother Farbe gelöst. Die letztgenannte Säure scheint damit eine krystallisirende Verbindung zu geben, die wahrscheinlich der Chlorwasserstoff-Verbindung des Orcinphtaleïns[1]) entspricht, aber nicht näher untersucht wurde.

1) 0.3835 Gr. gaben 1.0140 CO_2 und 0.1342 H_2O.
2) 0.2900 Gr. gaben 0.7678 CO_2 und 0.0980 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
C	72.29	72.12	72.21
H	3.61	3.88	3.76.

1) War aus Weingeist umkrystallisirt und der Krystallalkohol verjagt. 2) War durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Wasser erhalten und das Krystallwasser ausgetrieben.

Diacetylphtaleïn $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ wird durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen des Phtaleïns mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Die Lösung wird mit Alkohol oder Holzgeist verdunstet und der Rückstand in siedendem Holzgeist gelöst; beim Erkalten scheiden sich schöne, farblose Krystalle aus, die bei 210° (uncorr.) schmelzen. Die Verbindung kann mit Natronlauge lange gekocht werden, ohne sich zu zersetzen.

0.2188 Gr. gaben 0.5550 CO_2 und 0.0760 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	69.23	69.20
H	3.84	3.84.

Bromverbindungen. Wenn eine Lösung von Phtaleïn in Alkohol oder Eisessig mit Brom versetzt und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen wird, so bekommt man beim Verdünnen mit Wasser einen gelben, flockigen Niederschlag, der auch von schwachem Weingeist gelöst wird, aber bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Pentabromphtaleïn $C_{20}H_7Br_5O_5$. Giebt man zu einer Eisessiglösung des Phtaleïns einen Ueberschuss an Brom und kocht längere Zeit, so fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag heraus, der sich nicht mehr in Eisessig löst. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Digeriren mit schwefelsäurehaltigem Wasser wird er wiederholt mit Aceton ausgekocht so lange dieses noch gefärbt wird. Der

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 183, S. 68.

Rückstand bildet ein farbloses Krystallpulver, das sich in Nitrobenzol ziemlich leicht löst und daraus in kleinen Tafeln krystallisirt. In den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln scheint es beinahe unlöslich zu sein. Es schmilzt über 300°. In Alkalien löst es sich farblos.

0.2200 Gr. gaben 0.2705 CO_2 und 0.0310 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	33.01	33.54
H	0.96	1.54.

In der ursprünglichen essigsauren Mutterlauge scheint ebenso wie in dem Aceton, womit das Pentabromphtaleïn digerirt worden ist, eine niedrigere Bromirungsstufe enthalten zu sein, die ich bis jetzt nicht in einem Zustande genügender Reinheit habe darstellen können.

Phtalin $C_{20}H_{14}O_5$. Phtaleïn wird mit Natronlauge und Zinkstaub 4 Stunden erhitzt, nachher verdünnte Schwefelsäure zugegeben und das Gemenge schliesslich mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug, möglichst von Wasser befreit, wird mit Benzol bis zur Trübung versetzt und der grösste Theil des Aethers abdestillirt. Die rückständige Lösung wird jetzt der freiwilligen Verdunstung überlassen und giebt in kurzer Zeit grosse, farblose, tafelförmige Krystalle, die, wie es scheint, 1 Mol. Benzol enthalten; denn 0.7510 Gr. der zwischen Papier gut gepressten Substanz verloren bei 100—110° 0.1365 Gr. = 18.2 pCt. 1 Mol. C_6H_6 verlangt 18.9 pCt. Der Schmelzpunkt des Phtalins liegt bei 202—203° (uncorr.)

Es löst sich farblos in Alkalien; beim Stehen, schneller beim Erwärmen wird es unter Rückbildung des Phtaleïns violett gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; die Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen olivgrünen, flockigen Niederschlag des Phtalidins, der sich in Aether mit grüner Fluorescenz löst. Die ätherische Lösung scheint sich doch bald zu oxydiren und setzt ein schwarzviolettes Pulver ab. Mit Chlorwasserstoffsäure scheint das Phtalin keine Verbindung zu geben.

1) 0.2345 Gr. gaben 0.6173 CO_2 und 0.0938 H_2O.
2) 0.1792 Gr. gaben 0.4707 CO_2 und 0.0685 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
C	71.85	71.81	71.65
H	4.19	4.43	4.24.

Diacetylphtalin $C_{20}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$ wird durch zweistündiges Kochen des Phtalins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Das Produkt wird wie das Diacetylphtaleïn gereinigt und aus Holzgeist umkrystallisirt. Es ist in diesem Lösungsmittel viel löslicher als das Diacetylphtaleïn und krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 190—191° (uncorr.) schmelzen. Von Alkalien wird es anfangs

nicht angegriffen, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung violett gefärbt.

0.1974 Gr. gaben 0.4975 CO_2 und 0.0761 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	68.89	68.74
H	4.30	4.30.

---

176. J. H. Gladstone u. A. Tribe: Untersuchung über die Einwirkung des Kupferzink-Paares auf alkalische Oxysalze.

[Schluss von S. 406 des 4. Heftes.]

(Eingegangen am 1. April; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Elektrolyse von Kalinitrat.

I. Jeder der Arme einer V-Röhre, deren Biegung mit Asbest verstopft war, wurde mit ungefähr 25 CC. einer 5 procentigen Salpeterlösung gefüllt; in den einen Arm taucht 1 Dcm. tief ein amalgamirter, 1.5 Ctm. breiter Zinkstreifen, der mit dem Platinpol einer aus 4 Groves-Zellen bestehenden Batterie verbunden war, während ein doppelt so grosser Kupferstreifen, mit dem Zinkpol verbunden, in den andern Arm tauchte. Sobald der Strom durch die Lösung passirte, trat sogleich nächst der Kupferelektrode $\frac{-}{+}$ von welcher nur eine Spur Wasserstoffs entwich — Aetzkali auf. Nach vierstündigem Elektrolysiren ergab die quantitative Untersuchung (neben unzersetztem Salpeter)

im Zinkarm:	0.3273 Gr.	$Zn(NO_3)_2$
	0.197 -	KHO
im Kupferarm:	0.0765 -	KNO_2
	0.00375 -	NH_3.

Die Bestimmung des Zinknitrates geschah durch Ueberführung in Carbonat, Bestimmung des Oxydes hierin und Berechnung des Nitrates aus letztgewonnener Zahl. Hätte sich im Versuch Zinkoxyd gebildet und wäre dies in Lösung übergegangen, so würde diese analytische Methode eine im Verhältniss zum gebildeten Zinkoxyd proportional grössere Menge von Nitrat, als wirklich vorhanden, angeben. Die Frage, ob in der Elektrolyse Zinkoxyd entsteht, und ob dieses sich in einer Lösung von Zink- oder Kalinitrat löst, musste somit entschieden werden. Wir schüttelten Zinkoxydhydrat mit Salpeterlösung und kochten auch das Gemisch, — es ging kein Zink in Lösung. Es wurde dann eine kleine Menge von Zinkorydhydrat mit Zinknitratlösung geschüttelt, — es verschwand nichts vom Pulver. Dass Zinkoxyd auch von kochender Zinknitratlösung nicht aufgenommen wird, ist schon von Schindler[1]) nachgewiesen worden. Wir

[1]) Gmelin, Handbuch der Chemie (1848) III. 82.

forschten nach Zinkoxyd auch auf dem Zinkstreifen, und in seiner Nähe in der zu elektrolysirenden Lösung, in diesen wie in späteren Versuchen, — wir konnten jedoch keine Spur davon entdecken, nicht einmal wenn 20 Groves-Zellen verwendet wurden. Jedes Molekül Ammoniak repräsentirt daher 4 Moleküle des berechneten Zinknitrates, wie ersichtlich aus den Gleichungen:

$$\text{a)}\ 4Zn + 8NO_3K + Cu = 4Zn(NO_3)_2 + K_8 + Cu,$$
$$\text{b)}\ 8K + 6H_2O + KNO_3 = 9KHO + NH_3,$$

und jedes Kalinitritmolekül repräsentirt ein Zinknitratmolekül, —

$$\text{c)}\ Zn + (NO_3)_2K + Cu = Zn(NO_3)_2 + K_2 + Cu,$$
$$\text{d)}\ K_2 + H_2O + KNO_3 = KNO_2 + 2KHO.$$

Berechnet man nun das Zinknitrat aus dem beim Kupfer gefundenen Ammoniak und Kalinitrit, so ergeben sich 0.337 Gr., was das beim Zink analytisch Gefundene um 0.01 Gr. übersteigt; die entsprechende Menge von Zinkoxyd ist 0.0043 Gr., das sich am Ende doch wohl auf dem Zinkstreifen gebildet haben dürfte und das der Entdeckung entging.

II. Die Lösung enthielt 3 pCt. Salz, sonst war dieser Versuch dem ersten ganz ähnlich.

Gefunden im Zinkarm:	0.2596	Gr.	$Zn(NO_3)_2$
- - Kupferarm:	0.1366	-	KHO
	0.05355	-	KNO_2
	0.00294	-	NH_3.

Den zwei letzteren Verbindungen entsprechen 0.2501 Gr. Zinknitrat, was etwas geringer als die wirklich gefundene Menge ist.

III. Die Lösung enthielt 3 pCt. Salz, der Strom wirkte 3 Stunden lang; in allen anderen Beziehungen glich dieser Versuch den zwei ersten.

Gefunden im Zinkarm:	0.1645	Gr.	$Zn(NO_3)_2$
- - Kupferarm:	0.092	-	KHO
	0.03706	-	KNO_2
	0.00157	-	NH_3.

Den letztern Zahlen entsprechen 0.1524 Gr. Zinknitrat, welche Zahl wieder niedriger als die analytisch gefundene ist. Wir schliessen hieraus, dass in diesen Versuchen nur das Nitrat elektrolytisch zerlegt wird. Noch ein anderer Punkt verdient hier Beachtung. In den eben beschriebenen Experimenten konnte keine Spur von Nitrit oder Ammoniak im Zinkarm der Röhre entdeckt werden; dies zwingt zur endgültigen Verwerfung der Hypothese I, denn wenn der mit positiver Elektricität beladene Zinkstreifen das Nitrat in seiner nächsten Umgebung nicht zu reduciren vermag, so darf wohl angenommen werden, dass das Zink im Cu-Zn-Elemente unwirksam ist. Wir behaupten natürlich nicht, dass in diesen elektrolytischen Experimen-

ten genau dieselben Bedingungen vorherrschen, wie in den Zerlegungen durch das Cu-Zn-Paar, allein es lässt sich nicht bezweifeln, dass man mit ganz ähnlichen Bedingungen zu thun hat.

Chlorsaures Kali.

T. E. Thorpe [1]) hat gezeigt, dass unser Cu-Zn-Paar das Chlorat zu Chlorid reducirt [2]). Wir unterwarfen diese Reaction einem näheren Studium, um zu erfahren, ob diese Reduction durch die Stadien von Chlorit und Hypochlorit passirt. Unsere Erfahrung geht dahin, dass sich die letztgenannten Körper nicht bilden. Es mag hier bemerkt werden, dass die Reduction des Chlorates viel rascher vor sich geht, als die des Nitrates; ein in dieser Beziehung vergleichendes Experiment mit gleichem Aequivalentmengen Salz und gleich grossem Cu-Zn-Paar gab die folgenden Verhältnisszahlen für den der Reduction entsprechenden Wasserstoff:

	Nitrat	Chlorat
1. Stunde	1	1.15
3. -	1	2.5
5. -	1	3.86
21. -	1	2.97.

Beim Elektrolysiren einer wässerigen Lösung des Salzes mittelst einer äuseren Batterie tritt bei der negativen Elektrode sogleich Aetzkali auf, allein der grösste Theil des Wasserstoffs entweicht als Gas ohne auf das Chlorat reducirend einzuwirken. In einem dem beim Nitrat benützten ähnlichen Arrangement gab ein aus 4 Zellen herrührender Strom in 4 Stunden 0.00244 Gr. Chlorkalium beim Kupfer, und 0.4775 Gr. Zinkchlorat beim Zink. Berechnet man das dem gefundenen Chlorkalium entsprechende Zinkchlorat nach den Gleichungen

$$a)\quad 3Zn + 6ClO_3K + Cu = 3Zn(ClO_3)_2 + K_6 + Cu,$$

$$b)\quad K_6 + 3H_2O + KClO_3 = 6KHO + KCl,$$

so erhält man 0.0228 Gr. für das Zinksalz. Es passiren somit 95.2 pCt. Wasserstoff durch die Flüssigkeit.

Vor ungefähr drei Jahren hat der Eine von uns gezeigt, dass feinvertheiltes Kupfer in angesäuertem Wasser der Wirkung von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt, sich zu Klümpchen zusammenballt, und dass Platin- und Palladiumpulver, welche Wasserstoff condensiren, unter gleichen Umständen dasselbe thun. Es wurde bei jener Gelegenheit ferner demonstrirt, dass diese Kupfer- u. s. w. Klümp-

[1]) Diese Berichte VI, 270.

[2]) Diese Reaction mag als Nachweis für sehr geringe Mengen chlorsaurer Salze dienen. Zu etwa 5 CC. der zu prüfenden Lösung setzt man ungefähr 12 Tropfen Kupfersulfatlösung und 3 oder 4 Stückchen Zinkfolie (½ Quadratzoll Oberfläche), koche 1—2 Minuten, oder warte bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat, filtrire und füge dem Filtrate einige Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung zu.

chen beim Erhitzen mit nascirendem Sauerstoff wieder zu Pulver zerfallen. Aus diesen Analogien wurde der Schluss gezogen, dass das Kupfer des Cu - Zn - Elementes Wasserstoff in gewissem Grade einzuschliessen vermöge.

Da, wie Graham gezeigt hat, occludirter Wasserstoff ein kräftiges Reductionsagens ist, so erschien es uns von Interesse, ausfindig zu machen, ob der mit dem feinvertheilten Kupfer des Cu-Zn-Paares vereinigte Wasserstoff Salpeter zu Nitrit reduciren würde. Das zu diesem Zwecke erforderliche Kupfer wurde durch Eintauchen einer Zinkplatte in eine 2 procentige Kupfersulfatlösung, bis diese farblos geworden, dargestellt. Der Kupferniederschlag enthält aber viel Zink, und um dies zu entfernen, wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; der hiebei freiwerdende Wasserstoff ballt die Kupfertheilchen zu Klümpchen zusammen. Nach einstündiger Berührung mit der Säure wurde das Metall gewaschen und in eine Salpeterlösung gebracht; die Klümpchen zerfielen beinahe augenblicklich und das Volumen des Metalles schwand auf etwa ein Viertel. Die Lösung enthielt kleine Mengen Ammoniak und Kalinitrit.

Für den nächsten Versuch ward das Kupfer aus einer 1 procentigen Lösung niedergeschlagen, und der Niederschlag wurde mehrere Stunden lang mit successiven Mengen Kupfersulfatlösung behandelt. Das so gewonnene Kupfer theilten wir in zwei Theile. Zum einen setzten wir Salpeterlösung, zum andern verdünnte Schwefelsäure. Die letztere Mischung wurde in eine Schale, auf deren Boden ein mit 4 Groves-Zellen verbundenes Platinblech lag, gegossen, und sobald sich das Kupfer auf dem Blech abgelagert hatte, wurde die positive Electrode der Batterie mit der Oberfläche der sauren Flüssigkeit in Berührung gebracht; das Kupfer begann sich langsam zusammenzuballen, ohne wesentliche Farbenänderung und nach etwa einer halben Stunde begann Wasserstoff zu entweichen. Dieses chargirte Kupfer wurde einigemal ausgewaschen, zuletzt mit Aetzkalilösung, und mit derselben Menge Salpeterlösung, wie die andere Hälfte der ursprünglichen Kupfermenge, vermischt. Es fanden sich Ammoniak und Nitrit bei beiden Kupferportionen; die mit Wasserstoff nicht chargirte Hälfte gab für je 100 Gr. Kupfer 3.5 Mgr. Wasserstoff, die andere für eine gleiche Menge Kupfer 8 Mgr. Wasserstoff, Zink fand sich gleichfalls in beiden; allein die Menge beim nicht zusammengeballten Kupfer war mindestens viermal so gross wie die beim hydrogenisirten. Die Elimination des Zinks aus dem Kupferniederschlag wurde noch auf anderem Wege versucht. Feinvertheiltes, durch Zink aus Kupfersulfat ausgeschiedenes Kupfer wurde unter häufigem Umschütteln drei Tage lang mit einer ungefähr 5 pCt. Kupfersulfat enthaltenden Lösung digerirt, nachher wohl ausgewaschen und in zwei Hälften getheilt. Der einen ward Salpeterlösung zugefügt; die andere wurde, bevor ihr die

gleiche Menge Salpeterlösung zugesetzt ward, eine Stunde lang mit dünner Schwefelsäure digerirt, mit Wasser gewaschen, wieder mit Schwefelsäure übergossen, zwei Stunden lang der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs überlassen und dann mit Aetzkalilösung und Wasser ausgewaschen. Der mit Wasserstoff nicht beladene Antheil enthielt soviel Ammoniak und Nitrit, als 2.7 Mgr. Wasserstoff — für je 100 Gr. Kupfer — entsprechen; der mit Wasserstoff chargirte enthielt Mengen, welche, für die gleiche Quantität Kupfer, 19.3 Mgr. Wasserstoff entsprechen. Beide Hälften enthielten noch immer Zink; ob als Metall, ob als Oxyd oder als Gemisch beider, ist nicht zu entscheiden. Gewiss ist, dass in den mit Säure nicht behandelten Hälften Zink als Oxyd vorhanden war, und es mag auch etwas als Metall gegenwärtig gewesen sein, geschützt gegen Entdeckung durch eine Decke von Kupfer. Die Reduction beim nicht hydrogenisirten Theil dürfte vielleicht von Wasserstoff, der bei der Bereitung des feinvertheilten Kupfers occludirt worden, herrühren; doch können wir hierüber nichts Bestimmtes sagen, wegen möglicher Gegenwart von metallischem Zink. So viel ist aber ausser Zweifel, dass das feinvertheilte Kupfer des Cu-Zn-Elementes Wasserstoff condensirt, und dass es dann Salpeter zu Nitrit und Ammoniak reducirt.

Zwei Thatsachen, die sich mit einander nicht zu vertragen scheinen, sind nun verständlich genug. Die eine, dass das Cu-Zn-Element Kalichlorate in der Kälte reducirt, ohne dass dabei Wasserstoff entweicht; die andere, dass bei gewöhnlicher Elektrolyse des Chlorates beinahe aller Wasserstoff entweicht, ohne das Salz zu reduciren. Der Grund des Unterschiedes ist einleuchtend. Im ersten Falle wird aller Wasserstoff im Augenblicke seiner Entbindung vom deponirten Kupfer absorbirt; im zweiten wird bloss eine ganz geringe Menge des Gases auf der negativen Platte condensirt.

Nehmen wir alle in dieser Untersuchung zu Tage geförderten Thatsachen in Augenschein, so werden wir zur Ansicht geleitet, dass die Reduction von alkalischen Oxysalzen in Lösung durch unser Cu-Zn-Paar das Ergebniss einer Reihe von Reactionen ist.

1) Das Salz erleidet elektrolytische Zersetzung; sein positiver Constituent vereinigt sich mit dem Zink, während der negative an den Kupferkrystallen frei wird, wo er sogleich neue Verbindungen eingeht und Aetzkali und Wasser bildet.

2) Der Wasserstoff geht nicht durch die Lösung und wird wahrscheinlich nicht sogleich oxydirt, sondern wird erst durch das feinvertheilte negative Metall condensirt, bevor er reducirt und hydrogenisirt.

3) Die entstandene Zinkverbindung und das Alkali zerlegen einander zunächst unter Bildung des ursprünglichen Salzes und von

Zinkhydrat. Es wird so in jedem Cyclus ein Wasserstoffmolekül disponibel.

Ammoniumnitrat. Es lässt sich wohl annehmen, dass diese Wirkung des Cu-Zn-Paares sich nicht bloss auf Salpeter beschränkt, sondern sich auf alle Nitrate erstreckt, deren Metalle Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zerlegen vermögen. Salpetersaures Ammoniak, obgleich strenge genommen nicht in diese Klasse gehörend, sollte doch, nach dem was über die Electrolyse von Ammonsalzen bekannt ist, im Einklang mit den eben ausgesprochenen Ansichten ein Viertel des Wasserstoffes in seinem positiven Radical frei lassen, wenn seine Lösung der Wirkung des Cu-Zn-Paares unterworfen wird; und da es überdies sehr wahrscheinlich ist, dass Wasserstoff das eigentliche Reductionsmittel in dieser Reaction ist, so schien es uns ganz einleuchtend, dass Ammonsalze keine Ausnahme von der allgemeinen Regel machen würden. Um aber die Frage über jeden Zweifel zu erheben, stellten wir einige Versuche in dieser Richtung an.

Ein qualitatives Experiment zeigte sogleich, dass Nitrit und Ammoniak gebildet würden, aber kein Hyponitrit. Ein quantitativer Versuch, in welchem 410 Cc. von 1.2 procentiger Ammonnitratlösung mit der früher angegebenen Menge des Cu-Zn-Elementes bei etwa 15° Temperatur behandelt wurden, gab die folgenden Resultate:

Zeit in Stunden	in Procenten		entsprechende Menge von NH_4NO_3	stündlich verrichtete Arbeit in Milligr. von Wasserstoff ausgedrückt
	NH_3	$NH_4.NO_2$		
1	0.039	0.209	0.4445	100
4	0.114	0.185	0.767	45.5
11	0.179	0.159	1.04	16.4
23	0.243	nichts	1.143	7.8

Da bekanntlich Ammonnitrit in Lösung beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser zerfällt, so erschien es wahrscheinlich, dass, fände die Reduction bei oder nahe dem Siedepunkt statt, das entstandene Nitrit wohl ebenso zerfallen würde. Ein Versuch wiederlegte aber die Muthmassung, es entwickelte sich nur Stickoxyd, wie Thorpe beim Kochen von Ammonnitratlösung mit dem Cu-Zn-Paar gefunden hatte. Die Menge des Stickoxydes nahm zu mit der Concentration der Nitratlösung; Lösungen von 5, 10 und 20 pCt. Salzgehalt und Ueberschuss an Cu-Zn lieferten bezüglich 3, 6 und 8.5 Stickstoff. In der Kälte wurde das Nitrat, selbst in 20 procentiger Lösung, in ungefähr 24 Stunden, ohne Entweichen von Stickstoff (frei oder gebunden) vollständig zu Ammoniak reducirt. Wir schlagen daher vor, bei Bestimmung von Nitraten nach Thorpe's Methode das Cu-Zn wenigstens 24 Stunden mit der unbekannten Nitratlösung in Berührung zu lassen, bevor man zum Destilliren schreitet.

177. C. Liebermann u. O. Burg: Ueber die Zersetzung des Braunkohlentheeröls in der Glühhitze.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obwohl seit längerer Zeit durch Versuche von Berthelot [1]) u. A. die Veränderungen bekannt sind, welche die niederen Glieder der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe beim Durchleiten durch glühende Röhren erfahren, so liegen bisher für die höheren Glieder des Steinkohlentheers nur vereinzelte und für die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers gar keine derartigen Versuche vor. Das Fehlen einschlägiger wissenschaftlicher Arbeiten erklärt sich wohl zur Genüge aus dem Umstande, dass man die hochsiedenden Theeröle bisher nur sehr mangelhaft kennt und mehr nach Analogie der Anfangs- und Endglieder als aus andern zwingenden Gründen die Zugehörigkeit der Steinkohlentheeröle zur aromatischen und die der Braunkohlentheeröle zur Paraffinreihe [2]) annimmt. Von mehr technischen Gesichtspunkten, namentlich zur Beurtheilung der Vorgänge bei der Gas- und Theerbereitung und behufs Nutzbarmachung der in grossen Mengen vorhandenen Abfallprodukte der Braunkohlentheer-industrie schien es jedoch schon jetzt erwünscht, wie auch eine Preisaufgabe des Vereins für Gewerbfleiss zeigt, das Verhalten der höher siedenden Theeröle in der Glühhitze zu studiren.

Wir haben dabei namentlich die als „Gasöle" bekannten Braunkohlentheeröle im Auge gehabt und uns nur nebenbei auch mit dem Steinkohlentheeröl, dem Vulkanöl und dem Petroleum beschäftigt. Aus unsern Versuchen ergiebt sich, dass man aus allen diesen Materialien, namentlich aber aus den hochsiedenden Stein- und Braunkohlenheerölen, unter theilweiser Vergasung aromatische Kohlenwasserstoffe erhält, welche grössere oder geringere Mengen des für die Farbenindustrie nutzbaren Benzols, Toluols und Anthracens enthalten.

Da wir ursprünglich von dem Gedanken ausgingen, den wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen des Braunkohlentheers zur Umwandlung in wasserstoffärmere nicht Wasserstoff in der Glühhitze zu entziehen, sondern assimilirbaren Kohlenstoff zuzuführen, so wurden die einzelnen zu untersuchenden Kohlenwasserstoffgemische zuerst über glühende Holzkohle geleitet. Als wir später unsere Versuche auf mit Coaks, dann auch auf mit Bimstein gefüllte und endlich auf leere glühende Röhren ausdehnten, zeigte sich zwar in allen Fällen die

[1]) Compt. rend. Bd. 68, S. 788, 884, 998, 1077.

[2]) Dass letztere Ansicht nicht unbedingt richtig ist, zeigt eine neuerdings von uns ausgeführte Bauschanalyse eines um 300° siedenden Braunkohlentheeröls, welche 88.9 pCt. C und 11.2 pCt. H, also beträchtlich weniger Wasserstoff ergab, als irgend einem Kohlenwasserstoff der Formeln $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n}$ (letztere erfordern 85.7 pCt. C und 14.3 pCt. H) zukommt.

Ueberlegenheit der Holzkohle in Erzielung besserer Ausbeuten sehr deutlich, während leere glühende Röhren das relativ schlechteste Resultat gaben, der grössere oder geringere Erfolg schien aber weniger auf die Zufuhr von Kohlenstoff, als auf die Herstellung der geeignetsten wirksamen Oberfläche zurückgeführt werden zu müssen. Dass dabei der Kohlenstoff ganz ohne Einfluss bleibt, lässt sich indess nicht ohne Weiteres schliessen, da durch theilweisen Zerfall des Materials in der Glühhitze sich sowohl der Bimstein durch und durch mit Kohle belädt als auch die leeren Röhren sich alsbald mit einer Schicht graphitartiger Kohle auskleiden, die dann auch hier bei weiterem Durchleiten in Wirksamkeit treten kann.

Zu den Versuchen wurden durchweg Messingrohre (Gasrohr) von 3 Cm. lichter Weite und 1 M. Länge benutzt, welche mit Holzkohle (resp. Coaks oder Bimstein) in haselnussgrossen Stücken gefüllt waren und in sichtbarer Rothgluth erhalten wurden. Die Schnelligkeit des Ueberleitens wurde so gewählt, dass sich möglichst wenig Gas bildete. Im Durchschnitt gingen pro Stunde 80 Gr. Braunkohlentheer durch den Apparat; für Steinkohlentheer konnte das Durchleiten schneller geschehen.

Wir benutzten:

1) Ein Braunkohlentheeröl von H. O. Schmidt in Zeitz von 0.885 spec. Gewicht, welches aus dem von der dritten und vierten Paraffinkrystallisation abfiltrirten und abgepressten Oele von 0.915—0.920 durch nochmalige Behandlung mit Säure und Natron und darauf folgende Destillation gewonnen war. Dasselbe begann bei 190° zu sieden, bis 280° gingen 24 pCt. von dort bis 320° 48 pCt über, der Rest (28 pCt.) enthielt noch kleine Mengen Paraffin. Die drei genannten Fraktionen wurden einzeln den Versuchen unterworfen.

2) Ein ähnliches Braunkohlentheeröl von Rossner, Schneider & Co. in Weissenfels vom spec. Gewicht 0.889 Es begann bei 230° zu sieden, bis 300° gingen nur ungefähr 7 pCt. über.

3) Steinkohlentheeröl von 140—150° und solches von 160—210° Siedepunkt.

4) Petroleum und 5) Vulkanöl.

Bei den Versuchen verfuhren wir durchweg so, dass wir zunächst den Gewichtsverlust bestimmten, welchen das angewandte Material beim Ueberleiten, durch Bildung eines sehr lichtstarken Gases, erleidet. Die condensirten Produkte wurden dann durch Destillation in Fraktionen vom Siedepunkt 80—120°, 120—220°, 220—310° und über 310° bis zum Hinterbleiben flüssigen Pechs in der Retorte zerlegt. Da es uns weiter hauptsächlich auf den Nachweis und die Bestimmung des Benzols und Toluols und des Anthracens, nicht auch gleicherweise der übrigen Produkte ankam, so wurden zunächst die

Fraktionen 80—120° nochmals auf 80—115° umfraktionirt [1]), und dann je eine Probe in Nitrobenzol und Anilin (Toluidin) verwandelt. Ebenso wurden die über 310° siedenden Fraktionen redestillirt, wobei gelbe, butterweichen Masse erhalten wurden. Nach dem völligen Erstarren wurden sie auf Thonplatten trocken gesaugt und entweder sogleich oder nach dem Umkrystallisiren durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Anthrachinon und bisweilen auch in Alizarin verwandelt. In den Fraktionen von 120—220° wurde wiederholt Naphtalin, ferner wurden gelegentlich Chrysen und andre aromatische Kohlenwasserstoffe constatirt.

Die einzelnen unter sich ziemlich übereinstimmenden Versuche lieferten folgendes Resultat:

Der Braunkohlentheer geht in ein dem Steinkohlentheer ganz ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen über, welches auch, ähnlich wie jener ca. 4 pCt. Benzol und Toluol und 0.9 pCt. Rohanthracen enthielt. Dabei bildete sich ziemlich viel Gas, (56 pCt.) am meisten aus den höchstsiedenden Antheilen (63 pCt.) und mehr bei Anwendung des leeren glühenden Rohrs als bei Coaks und Bimstein und endlich am wenigsten bei Holzkohle.

Der Steinkohlentheer erleidet beim Ueberleiten einen viel geringeren Verlust durch Gasbildung als der Braunkohlentheer. Aus solchem von 140—150° Siedepunkt wurden 90 pCt., aus Fraktion 160—210° 77 pCt. Oel beim Ueberleiten über Holzkohle wiedergewonnen. Stets entstand Benzol, Toluol und Anthracen in ähnlichem Verhältniss wie oben. Genau wie der Steinkohlentheer verhielten sich die gleichsiedenden Oele, welche vom Ueberleiten des Braunkohlentheers über Kohle herrührten, bei erneuter Behandlung im Apparat.

Käufliches Petroleum und Vulkanöl ergaben sehr grosse Verluste durch Gasbildung. Sie lieferten gleichfalls nicht unbeträchtliche Mengen Benzol, aber fast kein Anthracen.

Eine Einzelaufführung unserer Versuche kann hier um so eher unterbleiben, als die beim Arbeiten im Kleinen gewonnenen Zahlen für Versuche im Grossen aus leichtersichtlichen Gründen nicht maassgebend sein können. Nur des besseren Verständnisses wegen wollen wir als Beispiel einige Resultate, die wir bei Verarbeitung mehrerer Kilo Braunkohlentheer erhielten, hier zusammenstellen:

---

[1]) Schliesslich wurde aus einer grösseren Zahl solcher Fraktionen eine nicht unbeträchtliche Menge reineres Benzol gewonnen.

Braunkohlentheer von H. O. Schmidt in Zeitz
gab nach dem Ueberleiten über Holzkohle in Prozenten der angewandten Substanz

	Gesammt-Ausbeute	Frakt. 80—120°	Frakt. 120—310°	Anthracenöle	abgepresst. Rohanthrac.	Pech
und zwar Frakt.:						
190—280°	48 pCt.	4 pCt.	20 pCt.	12 pCt.	0.8 pCt.	12 pCt.
280—320	47 -	4.5 -	18 -	12 -	0.9 -	10 -
über 320	37 -	3 -	12 -	16 -	1 -	8 -
Summa	44 pCt.	4 pCt.	17 pCt.	13 pCt.	0.9 pCt.	10 pCt.
Braunkohlentheer von Rossner, Schneider & Co. in Weissenfels						
Gesammtmenge	45 pCt.	4.6 pCt.	18 pCt.	12 pCt.	0.7 pCt.	9 pCt.

Unter 80° Siedendes wurde nicht erhalten. Die wohl nicht unbeträchtliche Anthracenmenge, welche in den mit dem Anthracen gleichzeitig übergehenden, als Anthracenöle bezeichneten, flüssigen Kohlenwasserstoffen gelöst blieb, wurde nicht bestimmt. Das abgepresste Rohanthracen war verhältnissmässig rein und erwies sich in der Anthrachinonprobe als 30—40procentig.

Zur Verwerthung unserer Resultate in wissenschaftlicher Hinsicht, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob die wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe so viel leichter als man gewöhnlich annimmt in Benzolcomplexe übergehen, wird es nöthig werden, die höher siedenden Theile des Paraffinöls einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

In technischer Hinsicht deuten unsere Erfahrungen darauf hin, dass man, vielleicht namentlich durch eine geschickte Combination der Gas- mit der Theerbereitung, wohl dahin gelangen könnte, das massenhaft vorhandene und ziemlich werthlose „Gasöl" der Paraffinfabriken für die Bereitung von Benzol, Toluol und Anthracen nutzbar zu machen. Weit entfernt jedoch, unsre Versuche in dieser Hinsicht für erschöpfend zu halten, theilen wir sie hier gerade deshalb mit, um Versuche im Grossen anzubahnen, die allein ein Urtheil über die technische Ausführbarkeit der Methode gestatten werden.

---

178. C. O. Cech: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Trichlormilchsäure auf Harnstoff.

Das von mir dargestellte Chloralcyanidcyanat[1]), $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ dessen Spaltungsproducte auf eine Anlagerung von Chloral, Blausäure und Cyansäure schliessen lassen, könnte auch als ein Harnstoff an-

[1]) C. O. Cech, Sitzungsberichte d. Wien, Akad. LXXIII.

gesprochen werden, in dem ein Atom Wasserstoff durch den Trichlormilchsäurerest (Trichlorlactyl) ersetzt ist.

In diesem Falle läge eine Analogie vor mit dem von F. Urech[1]) durch Einwirkung von Kaliumcyanid, Kaliumcyanat, Salzsäure und Aldehydammoniak erhaltenen Körper (ein dem Acetoxylharnstoff entsprechender Lactylharnstoff) von der Formel:

$$CO\begin{cases} NH.C_3H_3O \\ NH_2 \end{cases}$$

Um zu einem dreifach gechlorten Lactylharnstoff zu gelangen, sollte es genügen Trichlormilchsäure und Harnstoff auf einander einwirken zu lassen, welche Substanzen unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser nach folgender Gleichung auf einander reagiren könnten:

$$(C_3H_3Cl_3O_3 + CH_4N_2O) - 2H_2O = C_4H_3Cl_3N_2O_2$$

Die Reaction verläuft indessen in ganz anderer Weise. — Bringt man die beiden Substanzen in wässeriger Lösung zusammen, so nimmt man keinerlei Reaction wahr. — Schmilzt man hingegen den Harnstoff und setzt krystallisirte Trichlormilchsäure hinzu, so tritt nach einiger Zeit eine heftige mit Gasentwickelung begleitete Reaction ein. Unter starkem Aufschäumen der Masse entwickelt sich Kohlensäure und Salzsäure, und wenn das Reactionsgefäss nicht vorsichtig gekühlt wird, so bräunt sich das Gemisch und zersetzt sich unter Bildung von Salmiak, theilweiser Verkohlung und eines weissen Körpers, der aus heissem Wasser in kleinen Warzen krystallisirt. Bei vorsichtigem Einleiten der Reaction erhält man jedoch eine weisse blasige Masse von erdigem Aussehen, welche mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, sich weder in Aether noch in Alkohol, wohl aber in heissem Wasser löst, aus welchem sie oft in zolllangen oder atlasglänzenden Blättchen krystallisirt. Um die Bildung von Biuret oder eine Zersetzung des neuen Körpers zu vermeiden, verfährt man am besten in folgender Weise: In einem kleinen Kölbchen werden ca. 10 Gr. trockenen Harnstoffs vorsichtig geschmolzen, und indem man zu der Schmelze in kleinen Portionen Trichlormilchsäure hinzufügt, wartet man unter stetem Kühlen des Kölbchens das mit Gasentwickelung verbundene Eintreten der Reaction ab. Sobald sich eine mit dem Glasstabe herausgenommene Probe der Schmelze als unlöslich in kaltem Wasser erweist, ist die Reaction beendet. Werden diese Reactionsbedingungen nicht genau beobachtet, so erhält man bei frühzeitiger Unterbrechung der Reaction eine gelatinöse Masse, bei unvorsichtigem Kühlen hingegen tritt die Bildung des in Warzen krystallisirenden Körpers und Verkohlung der Masse ein. Um nach Beendigung der Reaction überschüssigen Harnstoff, Trichlormilchsäure und die aus der Reaction

[1]) Diese Berichte VI, 1113.

resultirende Salzsäure zu entfernen, wird die Schmelze mit Alkohol und kaltem Wasser gewaschen und das übrigbleibende weisse Pulver aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die in dieser Weise erhaltenen Nadeln enthalten Chlor und Stickstoff und besitzen keinen gut fixirten Schmelzpunkt, denn bei 203° verkohlt die Substanz unter heftigem Aufschäumen. Die Analysen entsprechen einem Körper von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2N_4O_2$, der aus der gegenseitigen Einwirkung von zwei Molekülen Harnstoff auf ein Molekül Trichlormilchsäure entstanden zu sein scheint. Aus Mangel an Material war es bis jetzt unmöglich, die Constitution dieser neuen Verbindung festzustellen. Durch Berufspflichten augenblicklich in der weiteren Bearbeitung dieses Themas gehindert, behalte ich mir weitere Mittheilungen über dasselbe vor.

Moskau, 14./26. März 1878.

---

179. Ernst Schmidt: Ueber die Bildung tertiärer Aminbasen bei der Synthese organischer Säuren.

(Eingegangen am 11. April.)

Bei der synthetischen Darstellung einer grösseren Menge von Isobutylameisensäure, welche zu einer Reihe von Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Rudolf Sachtleben anstellte, Verwendung fand, waren wir bei dem Eindampfen des hierzu benutzten Alkohols mit Salzsäure in den Besitz einer beträchtlichen Menge eines Salzes gelangt, welches zu unserer Ueberraschung aus nahezu reinem Triisobutylamin bestand. Nachdem bei der Gewinnung der Isobutylameisensäure es sich ohne besonderen Vortheil herausgestellt hatte, das durch Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyljodid erhaltene rohe Isobutylcyanid zuvor von dem beigemengten Isonitril und von kleinen Mengen unveränderten Jodids zu befreien, hatten wir die gewonnene alkoholische Lösung des Rohcyanids direct mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht, hierauf den Alkohol von dem zurückbleibenden isobutylameisensauren Kali abdestillirt und ersteren, da er immer noch einen mehr oder minder starken Geruch nach Nitril oder Isonitril besass, stets wieder bei neuen Bereitungen des Isobutylcyanids an Stelle von gewöhnlichem Alkohol als Zusatz zum neuen Isobutyljodid und Cyankalium verwendet. Es musste so in dem betreffenden Alkohol, der bei der Darstellung einer grösseren Menge von Isobutylameisensäure immer wieder Verwendung fand, sich eine beträchtliche Quantität von Isobutylamin ansammeln, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdunsten des Alkohols schliesslich als salzsaures Salz resultirte.

Die Beobachtung der Bildung secundärer und tertiärer Aminbasen bei der Synthese organischer Säuren ist nicht neu. So haben Lieben und Rossi [1]) bei der Synthese der normalen Valeriansäure neben grösseren Mengen von Butylamin auch kleinere von Di- und Tributylamin als Nebenprodukt erhalten; ebenso erhielt Linnemann [2]) bei der Synthese von Propionsäure neben Aethylamin auch Di- und besonders auch Triäthylamin in reichlicher Menge. Linnemann glaubt die Bildung letzterer Base auf die Zerzetzung des Cyanäthyls durch Salzsäure zurückführen zu sollen, jedoch ist dies nach den späteren Arbeiten von A. W. Hofmann und von A. Gautier, nach denen die Isonitrile durch Salzsäure glatt in Ameisensäure und primäre Aminbase zerlegt werden, nicht der Fall und somit die Ursache dieser Erscheinung in einem anderen Umstande zu suchen. Diese Ursache zu ermitteln war der Zweck nachstehender Untersuchungen, bei denen ich mich der Unterstützung des Hrn. Rudolf Sachtleben zu erfreuen hatte.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Hauptmenge der bei der Synthese organischer Säuren erhaltenen Aminbasen nur der Zersetzung der Isonitrile, welche stets neben den eigentlichen Nitrilen bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Jodide der Alkoholradicale gebildet werden, ihre Entstehung verdanken. Es drängte sich daher zunächst die Vermuthung auf, dass die eigenthümliche Erscheinung der Bildung von nahezu reinem Triisobutylamin, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Rudolf Sachtleben bei der Synthese der Isobutylameisensäure beobachtete, vielleicht dem Umstande zuzuschreiben sei, dass wir bei der Ueberführung des Jodids in das Cyanid und des Cyanids in die Säure immer denselben Alkohol verwendeten und so das darin vorhandene Isonitril monatelang der Einwirkung des alkoholischen Kalis, welches zur Umwandlung des Valeronitrils diente, ausgesetzt war. Nach A. Gautier [3]) wirkt concentrirte Kalilauge auf die Isonitrile nur bei 100—120° nur schwierig ein, wogegen nach 10—12 stündigem Erhitzen auf 180° sie in primäre Aminbasen und Ameisensäure zersetzt werden. Da über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isonitrile keine Angaben vorlagen, so habe ich Isobutylcarbylamin nach den Angaben von Gautier [4]) durch Einwirkung von 1 Molekül Isobutyljodid auf 2 Moleküle Cyansilber bei 130—140° bereitet und selbiges nach der Abscheidung aus der zunächst entstandenen Doppelverbindung 24 Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht. Es zeigte sich nach dieser Zeit, dass der penetrante Geruch nach Isonitril nahezu

[1]) Annalen 158, 172.
[2]) Ibid. 148, 252.
[3]) Ibid. 149, 31.
[4]) Ibid. 146, 125.

verschwunden und der überwiegend grösste Theil desselben im Sinne der Gleichung:

$$CN.C_4H_9 + KHO + H_2C = H_2N.C_4H_9 + HCOOK$$

zerlegt war. Das Destillat besass stark alkalische Reaction und lieferte ein Platindoppelsalz, welches sich als reines Isobutylaminplatinchlorid erwiess, während in dem Destillationsrückstande reichliche Mengen von ameisensaurem Salz enthalten waren. Es wird somit die Zersetzung des Isobutylcarbylamins im Wesentlichen so verlaufen, wie es von Gautier für wässerige Kalilauge bei hoher Temperatur nachgewiesen war und würde die Bildung des Triisobutylamins bei der oben erörterten Synthese der Isobutylameisensäure — vorausgesetzt, dass sie überhaupt durch die längere Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das beigemengte Isonitril bewirkt worden war — nur auf eine Einwirkung des alkoholischen Kali auf das zunächst daraus entstandene primäre Isobutylamin zurückzuführen sein. Es war nicht unwahrscheinlich, dass die primären Amine durch andauernde Einwirkung von Kalihydrat einer weiteren Umwandlung fähig seien, indem Ammonink abgespalten und secundäre resp. tertiäre Basen gebildet würden, um so mehr als nach mehrwöchentlicher Einwirkung auf das Rohnitril immer noch eine Entwicklung von Ammoniak zu bemerken war. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, habe ich primäres Amylamin, dessen Reinheit durch die Analyse des Platindoppelsalzes controlirt worden war, 6 Wochen lang am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilösung gekocht und die dabei entweichenden Gase in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Es zeigte sich hierbei, dass in der That eine Abspaltung von Ammoniak bewirkt wurde, indem in der vorgelegten Salzsäure Chlorammonium durch das Platindoppelsalz nachgewiesen werden konnte. Jedoch war die Menge des gebildeten Salmiaks eine so geringe, dass kaum anzunehmen war, es habe eine Umwandlung der primären Base in eine secundäre oder gar in eine tertiäre stattgefunden. Es fand dies eine Bestätigung bei der Untersuchung des braun gefärbten alkalischen Rückstandes, welcher ausser einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers, der seine Entstehung wohl einer tiefergehenden, von Ammoniakentwicklung begleiteten Zersetzung verdankte, nur unverändertes primäres Amylamin enthielt. Wenn nun auch anzunehmen ist, dass die primären Aminbasen im Momente ihrer Bildung aus dem Isonitril zu einer derartigen Umwandlung in secundäre und tertiäre Basen geneigter sind, als dies bei Anwendung der fertig gebildeten Körper der Fall ist, so ist es doch nach diesen Ergebnissen sehr unwahrscheinlich, dass diese Reaction in solcher Vollständigkeit sich vollzogen haben soll, wie es bei den von mir und Hrn. Sachtleben angestellten Versuche statt hatte. Es scheint mir vielmehr diese Bildung von nahezu reinem tertiären Isobutylamin in Folgendem eine

einfache Erklärung zu finden. Indem auf Isobutyljodid käufliches fein gepulvertes Cyankalium unter Druck bei 100° einwirkte, musste in Folge der theilweisen Zersetzung des beigemengten cyansauren Kalis in kohlensaures Kali, sich Ammoniak bilden, welches naturgemäss mit einem Theile des Jodids unter Bildung von primärer, secundärer und tertiärer Aminbase in Wechselwirkung trat. Wurde nun nach zweitägigem Erhitzen die Flüssigkeit von dem gebildeten Jodkalium abdestillirt, so musste also ein Gemenge aus Valeronitril, Valeroisonitril und bereits fertig gebildeten Aminbasen des Isobutyls resultiren, deren Menge durch primäres Isobutylamin, welches bei dem darauf folgenden, anhaltendem Kochen der gesammten alkoholischen Flüssigkeit mit Kalihydrat aus dem Isonitril gebildet wurde, sich noch beträchtlich vermehrte. Der von dem gebildeten isobutylameisensauren Kali abdestillirten Alkohol, welcher jenes Gemenge von Aminbasen enthalten musste, kam stets bei der Umwandlung von Isobutyljodid in Isobutylcyanid wieder zur Verwendung und trat so die darin vorhandene primäre und secundäre Aminbase von Neuem mit einem Ueberschuss von Jodisobutyl in Wechselwirkung und wurden so naturgemäss in tertiäre übergeführt. Da dieser Process sich circa zehnmal wiederholte, so war es mithin natürlich, dass schliesslich ein nahezu reines, tertiäres Isobutylamin resultirte.

Auf den nämlichen Umstand mag auch die Beobachtung von Lieben und Rossi zurückzuführen sein, welche bei der Synthese der normalen Valeriansäure neben grösseren Mengen von Butylamin auch kleinere von Di- und Tributylamin erhielten, ebenso wie die von Siersch [1]), welcher bei der Destillation des aus Jodisopropyl und Cyankalium dargestellten rohen Isobutyronitrils mit Salzsäure, Isopropylamin und Diisopropylamin gewann. Auch hier ist jedenfalls anzunehmen, dass bei der Zerlegung des in dem Rohnitril enthaltenen Isonitrils mit Salzsäure nur primäre Base gebildet wird, dass dagegen die dabei gleichzeitig beobachteten kleinen Mengen von secundären und tertiären Aminbasen ihre Entstehung nicht erst dem Isonitril verdanken, sondern dieselben bereits vor der Einwirkung der Salzsäure auf jenes, als solche in der Flüssigkeit vorhanden waren. Etwas anders schienen die Verhältnisse bei den Beobachtungen Linnemann's [2]) zu liegen, indem von diesem Forscher äthylschwefelsaures Kali mit Liebig'schem Cyankalium der trockenen Destillation unterworfen und das unter 110° siedende, aus Propionitril, Cyanäthyl und Alkohol Bestehende des Destillationsproduktes, zur Zerstörung des Cyanäthyls nach dem Ansäuern mit Salzsäure nochmals destillirt wurde. Die hierbei zurückbleibende, concentrirte Lösung

[1]) Annalen 148, 263.

[2]) Ibid. 148, 252.

salzsaurer Aminbasen enthielt nicht, wie als einfaches Zersetzungsprodukt des Cyanäthyls erwartet werden konnte, nur primäres Aethylamin, sondern auch Diäthylamin und besonders viel Triäthylamin. Es war auch hier wohl kaum anzunehmen, dass das Cyanäthyl bei der Zerlegung mit Salzsäure neben primärer Base auch secundäre und tertiäre geliefert habe, sondern dass letztere jedenfalls schon vorher bei der Destillation des äthylschwefelsauren Salzes mit Liebig'schem Cyankalium gebildet und so bereits in dem Rohnitril enthalten waren. Es ist bekannt, dass bei derartigen trockenen Destillationen mit käuflichem Cyankalium stets Ammoniak und kohlensaures Ammoniak als Zersetzungsprodukt in reichlicher Menge auftritt und lag sowohl die Vermuthung nahe, dass diese Zersetzungsprodukte bei der Einwirkung auf das äthylschwefelsaure Salz die Bildung jener secundären und tertiären Aminbasen veranlasst haben. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Sowohl methylschwefelsaures Kali als auch äthylschwefelsaures Kali lieferten bei der trocknen Destillation mit kohlensaurem Ammoniak beträchtliche Mengen von Aminbasen, in denen sowohl primäre als auch tertiäre enthalten waren. Die Anwesenheit der secundären Verbindungen konnte nicht mit Sicherheit durch die Analyse ermittelt werden. Während jedoch unter den Destillationsprodukten des methylschwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniak die Mengen des gebildeten Trimethylamins die des Methylamins überwog, trat bei dem äthylschwefelsaurem Salz der umgekehrte Fall ein, indem im Vergleich zur gebildeten primären Base hier nur geringere Mengen von tertiärer vorhanden waren. Wenn Hr. Linnemann bei seinen Versuchen grösserer Mengen von tertiärer Base erhielt, so ist hierbei jedenfalls die zur Destillation des Gemenges aus äthylschwefelsaurem Salz und Cyankalium angewendeten Temperatur nicht ohne Einfluss gewesen. Denn während ich nur ca. 100 Gr. eines Gemenges aus ätherschwefelsaurem Salz und kohlensaurem Ammoniak auf einmal in Glasretorten destillirte, unterwarf Hr. Linnemann jedesmal 1.5 Ko. der Destillation. Ferner ist auch wohl anzunehmen, dass das kohlensaure Ammoniak im Entstehungsmomente bei weitem energischer auf das äthylschwefelsaure Salz wirkt, als dies bei der fertig gebildeten Verbindung der Fall ist. Nach diesen Versuchen dürfte daher wohl die Bildung der secundären und tertiären Basen, welche Hr. Linnemann in den Destillationsprodukten des äthylschwefelsauren Kali mit Liebig'schem Cyankalium beobachtete, auf eine Einwirkung des durch Zersetzung entstehenden kohlensauren und wahrscheinlich auch des freien Ammoniaks auf einen Theil des äthylschwefelsauren Salzes zurückzuführen sein. Auch freies Ammoniak führt methyl- und äthylschwefelsaures Salz theilweise in Aminbasen über, wie ich mich durch Kochen dieser Salze mit 20 pCt. enthaltendem, wässrigem Ammoniak überzeugt habe. Und zwar konnte

ich auch hier durch die Analyse sowohl die Anwesenheit von primärer Base, als auch die von tertiärer constatiren. Ob trocknes Ammoniak auf erhitztes, ätherschwefelsaures Salz in gleicher Weise einwirkt, werde ich noch durch den Versuch ermitteln:

Die Bildung von Methylaminen und Aethylaminen bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf methyl- und äthylschwefelsaures Salz ist jedenfalls nur auf eine Einwirkung des Ammoniaks auf den bei dem Erhitzen der ätherschwefelsauren Salze sich abspaltenden Alkohol zurückzuführen, welcher im Momente der Abscheidung sich theilweise mit Ammoniak vereinigt und so ähnlich wie bei der Wechselwirkung von Haloïdverbindungen der Alkoholradicale und Ammoniak sowohl primäre, als auch secundäre und tertiäre Basen erzeugte.

Auf ähnliche Verhältnisse dürfte sich auch das Vorkommen von Mono-, Di- und Trimethylamin im rohen Holzgeiste, welches von C. Vincents [1]) nachgewiesen ist, zurückführen lassen, denn es ist bei weitem wahrscheinlicher, dass bei der Gewinnung des rohen Holzgeistes diese Verbindungen der Einwirkung von Ammoniak auf Methylalkohol ihren Ursprung verdanken, als der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton, wie Hrn. Vincents annnimmt, umsomehr als in letzterem Falle, wie die eingehenden Untersuchungen von Hrn. W. Heintz zeigen, nur Acetonbasen, nicht aber Aldehyd und Methylamine entstehen.

Halle, Universitäts-Laboratorium, April 1878.

---

180. Rudolf Sachtleben: Ueber das Triisobutylamin.

(Eingegangen am 11. April.)

Diese Base war, wie im vorstehenden Aufsatze angedeutet, bei der Synthese einer grösseren Menge von Isobutylameisensäure gebildet worden und schliesslich bei dem Eindampfen des hierzu wiederholt verwendeten Alkohols als salzsaures Salz zurückgeblieben. Bei einer näheren Untersuchung des letzteren fand ich zu meiner Ueberraschung, dass dasselbe keineswegs ein Gemenge der verschiedenen Isobutylamine war, auch kein Chlorammonium enthielt, sondern lediglich aus Triisobutylamin bestand. Als nämlich ein Theil des Salzes zunächst zur näheren Charakterisirung in Wasser gelöst und mit Platinchlorid partiell gefällt wurde, ergaben die drei erhaltenen Fractionen bei der Analyse denselben mit der Zusammensetzung des Triisobutylamins gut übereinstimmenden Gehalt an Platin. Es wurden gefunden 25.3 —25.4 und 25.1 pCt. Platin, während die Formel $[N(C_4H_9)_3]_2PtCl_6$ 25.16 pCt. Pt verlangt.

[1]) Jahresbericht 1874, 719.

Die Abscheidung der freien Base aus dem erhaltenen salzsauren Salz geschah mittelst Kalilauge, wobei sich das Triisobutylamin als eine auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmende Oelschicht abschied, welche abgehoben und destillirt wurde. Nachdem das Destillat sodann durch geglühtes kohlensaures Kali getrocknet war, wurde abermals destillirt, wobei die ganze Menge der gewonnenen Base zwischen 180—186°, die Hauptmenge derselben bei nochmaliger Rectification jedoch zwischen 184—186° überging. Das Triisobutylamin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, etwas an Häringslake erinnernden Geruch. Dasselbe ist leichter als Wasser und mit demselben nicht mischbar. Das spec. Gew. wurde gefunden bei 21° C. bezogen auf Wasser von derselben Temperatur zu 0.785. Der Siedepunkt liegt, wie schon erwähnt, bei 184—186° (uncorr.). Nach Lieben und Rossi liegt der Siedepunkt des normalen Tributylamins ungefähr bei 208° — doch ist diese Angabe mit Reserve gegeben. Nach Linnemann[1]) siedet das Isobutylamin zwischen 65.8—68.3°.

Die salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Salze des Triisobutylamins sind schwer krystallisirbar, in Wasser ausserordentlich löslich und hygroskopisch. Aus den syrupdicken Lösungen scheiden sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure nadelförmige Krystalle aus, die an der Luft jedoch schnell wieder Wasser anziehen und zerfliessen. Ebenso verhält sich auch das phosphorsaure Salz.

Das Platindoppelsalz fällt beim Versetzen einer mässig concentrirten Lösung des salpetersauren Triisobutylamins mit Platinchlorid sofort aus als ein gelbrother Niederschlag, welcher in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten desselben in sehr schönen orangerothen, dem Salmiak oder Barythydrat ähnlichen, gestreiften Blättern auskrystallisirt. Wendet man dagegen eine kalt gesättigte wässrige Lösung an und lässt dieselbe unter dem Exsiccator langsam verdunsten, so scheidet sich das Salz in ziemlich grossen, rechteckigen, Tafeln aus. Dasselbe ist wasserfrei. Ebenso auch das Golddoppelsalz, welches man beim Versetzen des salzsauren Triisobutylamins mit Goldchlorid in Gestalt eines hellgelben, amorphen Niederschlages erhält, welcher in Wasser fast unlöslich ist und die Zusammensetzung $N(C_4H_9)_3HClAuCl_3$ besitzt.

Neutralisirt man die freie Base mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure, so erhält man ein aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Salz. Erhitzt man das Triisobutylamin mit einer äquivalenten Menge von Isobutyljodid im zugeschmol-

[1]) Ann. 162, 23.

zenen Rohr 2 Tage auf 120—130°, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einer strahlig krystallisirten Masse, welche wohl als Tetraisobutylammoniumjodid anzusprechen sein dürfte.

Halle, Univers.-Laborat., im April 1878.

---

181. E. Fischer: Einiges über Chlorderivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Naphtalin mit Chlorgas in der Kälte erhält man ebensowohl als mit Kaliumchlorat und Salzsäure ein Gemenge verschiedener Chlorirungsprodukte, welches zugleich, wie dies sich wenigstens bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas ergiebt, neben reinen Additionsprodukten auch theilweise Substitutionsprodukte enthalten muss, indem, wie schon Laurent (Ann. de chim. et de phys. 1833, T. 52, 275) angiebt, bei letzterer Chlorirungsart Chlorwasserstoffgas entweicht.

In der nachstehenden Arbeit ist nun beabsichtigt, alle diejenigen Produkte von einander zu trennen und in ihren Eigenschaften zu charakterisiren, welche auf die eine oder die andere Chlorirungsart bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne Wärmezufuhr von Aussen, entstehen. Dabei haben Versuche gezeigt, dass bei beiden Chlorirungsweisen bei gewöhnlicher Temperatur dieselben Körper entstehen, dass aber die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Produkte zu einander bei den verschiedenen Methoden sich ändern und zwar in der Art, dass bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas nie ein so hoher Grad der Chlorirung erreicht werden kann, wie bei der Einwirkung von dem angewandten Chlorquantum entsprechenden Mengen vom Kaliumchlorat und Salzsäure in der weiter unten beschriebenen Art, was ich mir dadurch erkläre, dass bei gewöhnlicher Temperatur die anfänglich durch Einleiten von Chlorgas in Naphtalin flüssig gewordene Masse nach und nach zäh und deshalb der weiteren Einwirkung von Chlorgas theilweise entzogen wird, ein Erwärmen aber, um die Masse flüssig zu erhalten, vermieden werden muss, wenn man das Entstehen secundärer Produkte, wie sie Laurent, Faust und Saame (Ann. Chem. und Pharm. 160, 65) und Andere darstellten, verhindern will.

Der grösseren Einfachheit halber wählte ich nun zur Chlorirung die von P. und E. Depouilly (Bull. de la Soc. chim. de Paris 1865 IV, 10) angegebene Methode, nur mit der Abänderung, dass ich das Naphtalin mit der für gewisse Grade der Chlorirung berechneten Menge Kaliumchlorat in der Reibschaale innig mischte, wobei die für die niedrigste Chlorirungsstufe anzuwendende Menge des letzteren, selbst bei kräftigem Reiben keine Reaction bemerken lässt. Das Ge-

menge benetzte ich nun so weit mit Wasser, dass sich das Ganze zu kleinen Kugeln ballen liess, die, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gut zusammenhängende aber doch poröse Massen bildeten. Die so dargestellten Kugeln brachte ich einzeln in concentrirte Salzsäure, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Auf solche Weise erhielt ich Chlorirungsprodukte, die je nach der angewandten Menge von Kaliumchlorat, ölig bis fest erschienen.

Diese Art der Chlorirung erscheint besonders zweckmässig, indem dabei am Ende der Reaction das Vorhandensein von unverändertem Naphtalin nicht möglich ist, auch in der That solches nie nachgewiesen werden konnte und indem man den Grad der Chlorirung, welche ganz gleichmässig durch die Masse fortschreitet, sicher in der Hand hat, so dass, wenn man etwa das anderhalbfache von der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül nöthigen Menge Kaliumchlorat anwendet, man beinahe nur festes Produkt, hauptsächlich Naphtalintetrachlorid erhält. Bei dieser Abänderung der Depouilly'schen Methode wird somit das Chlor weit besser ausgenützt. Handelt es sich darum, ein billiges Naphtalintetrachlorid herzustellen, wie man es z. B. zur Darstellung von Phtalsäure mit Vortheil gebraucht, so kann man statt des Kaliumchlorats in derselben Weise Bleichkalk anwenden, nur muss dann das Gemenge von Naphtalin und Chlorkalk stark zusammengepresst werden, um ein sofortiges Zerfallen der Stücke in der Salzsäure zu verhindern.

Es wurden nun 750 Gr. Naphtalin mit 360 Gr. Kaliumchlorat zusammengerieben und in der oben angeführten Weise allmählich zu 3900 Gr. Salzsäure gebracht, dabei aber Erwärmung der Masse vermieden.

Das Produkt der Chlorirung war von butterartiger Consistenz. Es wurde mit Wasser sehr oft gewaschen und durch feine Tücher gepresst, um das entstandene Oel vom Festen zu trennen. Mit dem Auspressen wurde so lange fortgefahren, bis die rückständige Masse sich ziemlich trocken anfühlte.

Das abgepresste Oel war von dunkelbrauner Farbe. Es wurde, da es noch saure Reaction zeigte, so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe keine Reaction mehr auf Salzsäure gab. Im Wasser löste sich dabei eine sehr geringe Quantität des Oels auf, gab aber demselben doch seinen eigenthümlichen, etwas an Naphtalin erinnernden Geruch. Das Oel wurde nun stark abgekühlt und längere Zeit bei Wintertemperatur stehen gelassen, wodurch sich eine ziemliche Menge fester Substanz in Gestalt gelber Körner abschied. Nachdem das Oel von dem in ihm suspendirten Festen mittelst Baumwollfäden abgehoben war, stellte es einen dunkelbraunen, klaren, noch bei sehr niederer Temperatur dünnflüssigen Körper dar, der wie die nachstehenden Analysen zeigen, nicht mehr viel von den chlorreicheren festen Pro-

dukten gelöst enthielt. Es wurde nun mit seinem doppelten Volumen Aether und so viel Alkohol gemischt, dass zugesetztes Wasser sich mit der Flüssigkeit mischt und fällend auf das Oel wirkt. Dasselbe wurde jetzt in drei Fractionen gefällt, wobei zu bemerken ist, dass mit den ersten Fällungen die chlorreicheren festen Produkte niederfallen und dass, wenn man die ersten Fällungen mit der überstehenden Flüssigkeit öfters durchschüttelt, dieselben mehr und mehr das noch gelöste feste Chlorid aufnehmen und sich dabei dunkler färben. Die gefällten Oele wurden wochenlang im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen derselben ergeben:

	Erste Fällung.	Zweite Fällung.	Dritte Fällung.
Cl	40.00 pCt.	38.61 pCt.	35.77 pCt.
	— -	38.24 -	35.83 -

Berechnet für $C_{10} H_8 Cl_2$ 35.68 pCt. Cl.

Das Oel, das ich direct durch Abpressen vom Festen erhielt, ist somit dasselbe, welches schon Laurent (Ann. d. chim. et de phys. 1833, T. 52, 278) durch Behandlung von Naphtalin mit trockenem Chlorgas erhielt, wie auch das von mir als letzte Fällung aus ätherakoholischer Lösung erhaltene Naphtalindichlorid identisch ist mit dem von Laurent (Ann. de chim. et de phys. 59, 196) auf etwas andere Weise erhaltenen. Laurent liess nämlich trockenes Chlorgas auf Naphtalin wirken bis die Masse ölig geworden war, hierauf einige Zeit in einem offenen Gefässe bei 50—60° stehen, um Naphtalin zu entfernen, löste alsdann in Aether und liess bei — 10° stehen, wobei sich der grösste Theil des Festen ausschied; dann vermischte er die Aetherlösung mit Alkohol und überliess der freiwilligen Verdunstung. Das dadurch sich ausscheidende Oel sammelte er in Fractionen und hielt die mittleren für genügend rein zur Analyse.

Die ersten Fractionen enthielten zu viel festes Chlorür, die letzteren zu viel Naphtalin.

	Gefunden	Berechnet
C	61.43	60.3
H	3.52	4.00
Cl	35.04	35.68.

Laurent's Naphtalindichlorid enthielt also wohl noch etwas unverändertes Naphtalin, indem er etwas zu viel C und zu wenig Chlor fand; ausserdem musste sein Naphtalindichlorid etwas Monochlornaphtalin enthalten, da er, um Naphtalin aus dem Oel zu entfernen bei 50—60° stehen liess, bei dieser Temperatur aber das Naphtalindichlorid sich schon etwas zersetzt unter Abspaltung von Chlorwasserstoffgas.

Die Eigenschaften meines Naphtalindichlorids stimmen mit den von Laurent angegebenen überein. Ich habe seinen Angaben noch hinzuzufügen, dass es über 40—50° C. anfängt sich langsam unter

Salzsäuregasentwickelung zu zersetzen. Bei 140° C. entwickelt sich Chlorwasserstoffgas in Strömen, indem sich das Chlorid dabei dunkler färbt. Bei 250—255° siedet es constant unter stürmischer Gasentwickelung. Es destillirt ein hellgelbes Oel über, das im reinen Zustand schon Laurent als Monochlornaphtalin erkannte.

In Eisessig löst es sich leicht auf, ziemlich leicht in Alkohol, Ligroin und Benzol.

In zugeschmolzenem Rohre mit Natrium oder noch besser mit Natriumamalgam auf 150° C. erhitzt, liefert es Naphtalin, das in rein weissen Krystallen an die kalt gehaltenen Stellen des Rohrs ansublimirt. Beim Oeffnen der Röhren war Druck vorhanden.

Das nach dem Abpressen des Oels rückständige feste Chlorirungsprodukt wurde längere Zeit mit Alkohol durchgeschüttelt und filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen. Er bestand aus reinem Naphtalintetrachlorid, dessen Schmelzpunkt ich übereinstimmend mit Faust und Saame bei 182° C. fand, Laurent giebt denselben bei 160° an. Es bleibt unzersetzt bis zu 220° C., bei 225 bis 230° sublimirt es unter theilweiser Zersetzung. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen geschmack- und geruchlos; Laurent giebt an, dass dasselbe einen starken, eigenthümlichen Geruch besitze; über 100° C. erhitzt zeigt es allerdings einen durchdringenden, an Camphor erinnernden Geruch.

Beim Zerreiben des aus Ligroin umkrystallisirten und getrockneten Naphtalintetrachlorids zu Pulver, beobachtete ich an demselben merkwürdige (wohl elektrische) physikalische Eigenschaften. Fährt man z. B. mit einem Spatel in das Pulver, so spritzen die einzelnen Kryställchen nach allen Richtungen verhältnissmässig sehr weit umher, oder kehrt man den Spatel mit einer Ladung des Pulvers um, so dass dasselbe unter gewöhnlichen Umständen abfallen sollte, so bleibt es am Spatel hängen und fällt erst beim stärkeren Erschüttern ab, indem es umher spritzt. Diese Eigenschaften treten besonders unmittelbar nach dem Reiben hervor.

Mit dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure (1.45) unter allmähligem Zusetzen desselben gekocht, liefert es nahezu die theoretische Ausbeute an Phtalsäure:

25 Gr. $C_{10} H_8 Cl_4$ lieferten 13.9 Gr. Phtalsäure = 55.8 pCt., berechnet 61.48 pCt.; also 90.7 pCt. von der theoretischen Ausbeute.

Bei Versuchen mit anderen Oxydationsmitteln erhielt ich bis jetzt keine Phtalsäure. Braunstein und Schwefelsäure bewirken, mit Naphtalintetachlorid zusammen gebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorgasentwickelung, die beim Erwärmen zunimmt. Nach vierzehntägiger Einwirkung bei 60—80° C. wurde die dick gewordene Masse mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers wurde eine gelbbraune, neutrale Masse von undeut-

licher Krystallisation erhalten, aus der bis jetzt noch kein reiner Körper isolirt werden konnte, die aber jedenfalls keine Phtalsäure enthält.

Kaliumdichromat und Schwefelsäure gaben eine lebhafte Chlorwasserstoffgasentwickelung. Der ätherische Auszug liefert dem Anscheine nach dasselbe Produkt, das bei Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure erhalten wurde.

In der alkoholischen Lösung, die als Filtrat vom Tetrachlorid erhalten wurde, war neben den beim Pressrückstand zurückgebliebenen geringen Mengen Oel ein fester Körper enthalten. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisirte derselbe in braunroth gefärbten Blättchen aus, die beim Waschen mit Aether sich immer heller färbten, jedoch nicht rein weiss erhalten wurden und unter dem Mikroskop zwischen wasserhellen Krystallen stets kleine Oeltröpfchen zeigten.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig dagegen, in dem der Körper in der Wärme sich ohne Zersetzung löst, in der Kälte aber schwer löslich ist, wurde er von rein weisser Farbe erhalten und liess unter dem Mikroskop keine Oeltröpfchen mehr erkennen. Da der Körper selbst aus zwei in Eisessig verschieden leicht löslichen Substanzen zu bestehen schien, so wurde er aus Eisessig zunächst in zwei Fractionen krystallisirt. Jede Fraction wurde für sich öfters umkrystallisirt und jedesmal nur die mittleren Krystallisationen wieder verwendet.

Die auf diese Weise schliesslich rein weiss erhaltenen Krystallisationen wurden nun untersucht. Die Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

Mittlere Krystallisationen der 1. Fraction 0.0847 Gr. Substanz gaben 0.1790 Gr. Ag Cl = 52.28 pCt. Cl.

Mittlere Krystallisationen der 1. Fraction 0.1273 Gr. Substanz gaben 0.2690 Gr. Ag Cl = 52.23 pCt. Cl; $C_{10} H_8 Cl_4$ verlangt 52.59 pCt. Cl.

Mittlere Krystallisationen der 2. Fraction 0.0888 Gr. Substanz gaben 0.1626 Gr. Ag Cl = 45.30 pCt. Cl.

Mittlere Krystallisationen der 2. Fraction 0.0895 Gr. Substanz gaben 0.1632 Gr. Ag Cl = 45.11 pCt. Cl; $C_{10} H_7 Cl Cl_2$ verlangt 45.61 pCt. Cl.

Der zuerst erhaltene Körper ist nach der Analyse und seinen übrigen Eigenschaften das β Naphtalintetrachlorid, welches Laurent (Compt. rend. des trav. de chim. 1851, p. 1) aus dem unreinen Naphtalindichlorid durch Vermischen desselben mit Aether und Abkühlen auf — 10° erhielt. Den Schmelzpunkt desselben, den Laurent nicht angiebt, fand ich bei 116—118° C. Bei 105° erstarrt es wieder krystallinisch, oft erstarrt es erst bei noch niedrigerer Temperatur.

Die letzterhaltene Verbindung enthält, wie die Analyse ergiebt 3 Atome Chlor im Molekül. Sie schmilzt bei 176° C. und erstarrt

sogleich unter dem Schmelzpunkt wieder krystallinisch. Längere Zeit auf 180—185° stehen gelassen, fängt sie an sich zu zersetzen unter Gelbfärbung und Entwickelung von Salzsäuregas; bei 186° wird die Zersetzung energischer und ist bei 210—215° eine vollständige.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper geruchlos, bei hoher Temperatur riecht er dem Naphtalintetrachlorid ähnlich. Seine Lösung in Eisessig ist schwach gelblich gefärbt und färbt sich nach längerer Zeit dunkler gelb. Wird der Körper mit Aether befeuchtet, so färbt er sich nach und nach an seiner Oberfläche, wo er mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, rothbraun.

Ob der Körper wirklich ein Monochlornaphtalindichlorid

$$(C_{10} H_7 Cl Cl_2)$$

ist, konnte ich leider, da ich bis jetzt zu wenig Substanz besitze, nicht ermitteln, jedenfalls aber enthält derselbe addirtes Chlor, indem sich beim Erhitzen Chlorwasserstoffgas entwickelt. Die Annahme, dass der Körper ein Gemenge von Naphtalintetrachlorid und Naphtalindichlorid sein könnte, ist bei der leichten Löslichkeit des letzteren in Essigsäure und bei dem Aussehen des Körpers unter dem Mikroskop nicht denkbar, ebensowenig nach all' den vorausgehenden Operationen die Annahme der Gegenwart von Naphtalin.

Die aus dem Oel durch Abkühlen ausgeschiedene feste Substanz wurde mit einem Gemenge von Alkohol und Aether in der Kälte stehen gelassen, wobei die anfangs dunkelbraune, körnige Masse sich in gelbliche Krystalle verwandelte, indem das derselben anhaftende Oel in die ätheralkoholische Lösung ging. Die Lösung wurde entfernt, der Rückstand zunächst wiederholt aus Aether umkrystallisirt, hierauf aus heissem Eisessig, wobei keine Zersetzung stattfindet. Schliesslich wurde aus Eisessig in fünf Fractionen krystallisiren gelassen, von denen jede wieder für sich umkrystallisirt wurde.

Die Chlorbestimmungen dieser fünf Fractionen ergaben folgende Resultate:

1. Fraction:	0.1005	Gr. Subst.	gaben	0.1905	Gr. Ag Cl	=	46.89	pCt.	Cl.
2. -	0.1375	-	-	0.2705	-	=	48.67	-	Cl.
3. -	0.2245	-	-	0.4632	-	=	51.04	-	Cl.
4. -	0.2305	-	-	0.5630	-	=	57.53	-	Cl.
5. -	0.2425	-	-	0.5677	-	=	57.90	-	Cl.

Die erste Fraction ist der oben beschriebene Körper mit 3 Atomen Chlor im Molekül, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 178—180°. Die dritte Fraction besteht aus β Naphtalintetrachlorid und zeigte den Schmelzpunkt 115° C., die zweite Fraction ergiebt sich als Gemenge dieser beiden Körper.

Die beiden letzten Fractionen, die im Moleküle 5 Atome Chlor zeigen (berechnet für $C_{14} H_7 Cl Cl_4$ = 58.29), besitzen beide den

Schmelzpunkt 121° C. und erstarrten wieder bei 98—100°. Bei längerem Erhitzen auf 120—130° tritt allmälig Zersetzung ein unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas. Durch alkoholisches Kali wird der Körper zersetzt, doch war die Menge der angewandten Substanz zu gering, um das entstandene Produkt einer näheren Untersuchung unterziehen zu können. Möglicherweise ist der Körper identisch mit dem von Faust und Saame (Ann. Chem. u. Pharm. 160, 66) beschriebenen Monochlornaphtalintetrachlorid, das sie erhielten, indem sie Monochlornaphtalin mit Chlorgas behandelten. Die Entstehung des Körpers würde alsdann seine Erklärung dadurch finden, dass ein Theil des anfangs gebildeten Naphtalindichlorids durch örtlich entstandene Reactionswärme sich in Monochlornaphtalin und Salzsäure zersetzte, und dieses nun bei weiterer Chloreinwirkung Monochlornaphtalintetrachlorid lieferte. Allerdings liegt der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Körpers um 7—9° niedriger als der des Chlornaphtalintetrachlorids von Faust und Saame, welche den Schmelzpunkt bei 128 bis 130° fanden.

Stuttgart, chem. technolog. Laboratorium.

---

182. R. Röhre: Ueber das Verhalten der beim Behandeln des Brucins mit Salpetersäure erhaltenen Produkte gegen reducirende Mittel.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. April.)

In Heft 5, S. 517 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte findet sich eine Notiz, dass Lindo durch Behandeln einer Brucinlösung in Salpetersäure mit einer kräftigen Lösung von Schwefligsäure ein in violetten Nadeln krystallisirendes Salz erhalten hat. — Ich sehe mich daher veranlasst, die vorläufigen Resultate einer von mir begonnenen Untersuchung über das Verhalten des Brucins in salpetersaurer Lösung gegen Reductionsmittel, wenngleich nur in fragmentarischer Form schon, jetzt mitzutheilen, um mir die Fortsetzung meiner Versuche zu sichern.

Hr. Prof. R. Fresenius hatte mir mitgetheilt, dass er bei der bekannten Brucinreaction, wobei das Brucin in conc. Salpetersäure gelöst, die Lösung erwärmt und dann, nachdem ihre rothe Farbe in Gelb übergangen, mit Zinnchlorür versetzt wird, (Fresenius, Anleit. zur qual. An. 14te Aufl. § 239, 6) nicht bloss eine höchst intensiv violett gefärbte Flüssigkeit, sondern bei längerem Stehen auch violette Krystalle erhalten habe. Auf seine Veranlassung unternahm ich es, diesen Gegenstand weiter zu untersuchen.

Obgleich die Arbeit noch nicht weit fortgeschritten ist, vermag ich doch schon folgende Mittheilungen zu machen:

1) Die Darstellung der violetten Krystalle gelingt in folgender Weise am besten:

Man behandelt 1 Thl. Brucin mit 25 Thl. Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. und lässt die roth gewordene Lösung so lange stehen, bis dieselbe gelb geworden, setzt dann Zinnchlorür im Ueberschuss zu, worauf die bekannte dunkel violette Färbung eintritt, die bald in ein tief dunkeles Roth übergeht. Nach längerem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit langsam, und es setzen sich wohl ausgebildete, violette Krystalle an den Gefässwänden ab.

2) Diese Krystalle lösen sich in Wasser und Mineralsäuren, — mit Ausnahme der Salpetersäure — mit schöner, violetter Farbe, in Kalilauge mit grüngelber Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Violett übergeht. Salpetersäure löst die Krystalle mit gelber Farbe. In Alkohol lösen sich dieselben wenig, in Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol lösen sie sich nicht. Alle Versuche, die Krystalle aus ihren Lösungsmitteln umzukrystallisiren, scheiterten bis jetzt. Nur die wässerige Lösung, mit wenig Salpetersäure versetzt, entfärbt sich nach einiger Zeit, und es scheiden sich abermals violette Krystallnadeln aus. — Die qualitative Analyse ergab, dass die Krystalle kein Zinn enthalten.

3) Brucin, in gleicher Weise mit Salpetersäure behandelt, wie oben beschrieben, mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt und in verschlossenen Gefässen längere Zeit aufbewahrt, liefert, indem sich die zuerst violett gewordene Flüssigkeit später schön roth färbt, prachtvolle, ziegelrothe, glänzende Nadeln in Büscheln.

Um die Krystalle von dem etwa abgeschiedenen Schwefel zu trennen, schüttelt man sie längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff, nimmt den letzteren mit Aether auf und versetzt mit Wasser, worin dann die Krystalle zurückbleiben. Dieselben lösen sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser und in Mineralsäuren mit rother, in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe. Letztere geht auf Zusatz von Säuren in ein schönes Roth über, und kann daraus durch Alkali wieder in Blau übergeführt werden. Die weiteren Versuche werden ergeben, ob die Substanz sich als Indicator verwerthen lässt. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle konnte mit Genauigkeit nicht bestimmt werden, da sich dieselben vor dem Schmelzen schwarz färben, was auf eine Zersetzung derselben schliessen lässt. Die qualitative Analyse ergab eine schwache Schwefelreaction.

5) Wendet man anstatt des Schwefelammoniums oder des Zinnchlorürs Schwefligsäure an, so entstehen nach einiger Zeit schöne, violette Krystallnadeln, während die vorher rothviolette Färbung der

Flüssigkeit verschwindet. Die Löslichkeit dieser Substanz stimmt mit der der durch Zinnchlorür erhaltenen ziemlich überein.

6) Behandelt man Brucin in der angegebenen Weise mit Salpetersäure und leitet dann längere Zeit Schwefelwasserstoff durch, so entsteht ein hellvioletter Niederschlag, mit dessen Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Genauere und ausführlichere Angaben über Versuche mit weiteren Reductionsmitteln, sowie die Ermittelung der Zusammensetzung und Natur der verschiedenen Verbindungen behalte ich mir vor.

Wiesbaden, im März 1878.

Chem. Laborat. des Hrn. Prof. R. Fresenius.

---

183. Otto Klein: Ueber die Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid.

[Mitgetheilt von W. Städel aus d. neuen chem. Laborat. d. Univ. Tübingen.]

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass organische Basen mit Metallchloriden, sowie mit anderen Metallsalzen additionelle Verbindungen geben können, ist bekannt. Die Alkaloïde bieten eine Fülle von solchen Verbindungen. Ferner zeigen Untersuchungen von Gerhardt, Zinin, A. W. Hofmann und vornehmlich von H. Schiff, dass auch Anilin sich in verschiedenen Verhältnissen mit Metallsalzen verbinden kann. Auch über Aethylamin liegen Angaben von Sonnenschein und E. Meyer vor, doch sind namentlich die aus letzterem und Quecksilberchlorid erhaltenen Substanzen sehr complicirt zusammengesetzt. Gräfinghoff hat aus Toluidin und mehreren Alkaloïden mit Chlorzink eine Reihe additioneller Verbindungen dargestellt. Interessant war ferner die Beobachtung von Forster, dass sich unter gewissen Bedingungen aus Anilin und Quecksilberchlorid ein phenylirter, weisser Präcipitat herstellen lasse. Die vorliegenden Beobachtungen, so zahlreich sie auch sind, gestatten durchaus keine Uebersicht, geschweige denn einen Schluss auf die Natur der meisten dieser Verbindungen. Herr Otto Klein hat es daher unternommen, diese Körpergruppen einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen und zunächst die Verbindungen zu untersuchen aus Quecksilberchlorid und organischen Basen der aromatischen Reihe um namentlich auch festzustellen, wie weit der basische Charakter einer Verbindung abgeschwächt werden kann, ohne dass sie die Fähigkeit einbüsst mit Quecksilberchlorid sich zu verbinden. Zwei Toluidine (o und p), Diphenylamin, Dimethylanilin und Naphtylamin geben leicht krystallinische oder krystallisirte Verbindungen, während Acetanilid wenigstens in der Kälte keine Reaction zeigt. A. W. Hofmann erhielt aus Chloranilin und Quecksilberchlorid eine krystallinische Verbindung.

Sehr schön krystallisirend ist eine Verbindung des p-Toluidins mit $HgCl_2$, nur krystallinisch eine solche aus o-Toluidin.

Schichtet man in der Kälte auf die alkoholischen Lösungen der Basen alkoholische Sublimatlösung, so entstehen nach einiger Zeit weisse, krystallinische Niederschläge, die in Wasser unlöslich, von Alkohol und von Aether ziemlich leicht gelöst werden und am Lichte sich gelb färben. Der mit p-Toluidin erzeugte Niederschlag krystallisirt aus Aether in prachtvollen, dicken Nadeln. Im trockenen Zustande zersetzen sich diese Verbindungen bei einer Temperatur über 70° unter Abgabe von o- oder p-Toluidin. Sie schmelzen unter geringer Zersetzung; die o-Verbindung bei 113—115°, die p-Verbindung bei 123—125°. Behufs der Reindarstellung der p-Verbindung wurden ätherische Lösungen abgewogener Mengen von $HgCl_2$ und p-Toluidin mit einander vermischt und der entstehende Niederschlag mit wenig Aether gewaschen und dann bis 40° getrocknet. Die Analyse führte zur Formel.

$$HgCl_2 + N(C_7H_7NH_2)_2.$$

Die Substanz ist demnach der von Zinin und von Gerhardt beobachteten Anilinverbindung analog und entspricht dem Schema:

$$Hg \begin{cases} NH_2(C_7H_7)Cl \\ NH_2(C_7H_7)Cl. \end{cases}$$

---

184. W. Staedel: Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Benzophenon- und Diphenylmethanderivate von H. Prätorius.

Diamidobenzophenon, $C_{13}H_8(NH_2)_2O$. Unter dem Namen Flavin beschrieben Chancel und Laurent diese Verbindung. Sie erhielten dieselbe durch Reduction ihres (unreinen) Dinitrobenzophenons mittelst Schwefelammonium in alkoholischer Lösung. Leichter gelingt die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure. Die freie Base bildet, aus heissem Wasser krystallisirt feine, gelbe Nadeln; Schmp. 165°. Chlorhydrat, schöne wohlausgebildete Täfelchen. Zinndoppelsalz $C_{13}H_8(NH_2)_2O\ 2HCl + 2SnCl_2$, schöne Blättchen mit scharfen Kanten. Acetverbindung, $C_{13}H_8(NHC_2H_3O)_2O$, farblose Nadeln; Schmp. 226.5°.

Nitroprodukte aus Diphenylmethan. Im Anschluss an die Untersuchung der Nitroprodukte des Benzophenons und Benzhydrols wurde auch die Nitrirung des Diphenylmethans unternommen,

um möglicherweise so zu dem bei 129° schmelzenden Dinitrobenzophenon Linnemann's zu gelangen. Ueber die Einwirkung von Salpetersäuren verschiedener Concentration auf Diphenylmethan liegen recht ausführliche Angaben von Doer vor. Aus dessen Inauguraldissertation, die derselbe so gütig war zu übersenden, konnte entnommen werden, welche Bedingungen Hr. Doer bei seinen Versuchen innegehalten hatte. Da die Ergebnisse der ersten Versuche, welche vor Eintreffen der genannten Abhandlung angestellt worden waren, nicht ganz mit Doer's Angaben übereinstimmten, so wurden sämmtliche Nitrirungsversuche nach der Beschreibung Doer's sorgfältig wiederholt.

Es stellte sich heraus, dass auch aus Diphenylmethan kein bei 129° schmelzendes Dinitrobenzophenon erhalten werden kann. Die eingehende Beschreibung der zahlreichen Versuche einer ausführlichen Abhandlung überlassend, welche demnächst zur Veröffentlichung gelangen wird, seien hier nur die Resultate kurz zusammengestellt.

Diphenylmethan wurde stets ganz rein (durch Sdp. und Schmp. controlirt) angewandt und mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 und 1.5 behandelt. Immer bildete sich der Hauptmasse nach das bei 183° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Dinitrodiphenylmethan, welches Hr. Doer beschreibt. Mit CrO_3 in Eisessig oxydirt, liefert dieses das bei 189° schmelzende Dinitrobenzophenon. Ferner entstand aus Diphenylmethan stets mehr oder weniger Benzophenon, vornehmlich bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, wodurch die Reingewinnung der Nitroprodukte erheblich erschwert wird. In sehr kleiner Menge, wenige Procente des Gesammtproduktes nur ausmachend, bildete sich stets noch ein anderes Dinitrodiphenylmethan. Dieses krystallisirt aus Benzol in schönen, derben, prismatischen Krystallen, die bei 118° schmelzen und bei Oxydation mittelst CrO_3 in Eisessig ein über 196° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Produkt von der Zusammensetzung des Dinitrobenzophenons geben. Dinitrodiphenylmethan vom Schmp. 172°, welches Doer beschreibt, konnte auf keine Weise erhalten werden, ebensowenig ein bei 118° schmelzendes Dinitrobenzophenon, obgleich es nicht schwierig war, Krystalle von dem Schmp. 172 und 118° darzustellen, welche jedoch nicht rein, sondern Gemische waren.

Es giebt nach diesen und den früheren Beobachtungen drei Dinitrobenzophenone von den resp. Schmp. 149°, 189° und über 196° (vielleicht noch ein viertes von niedrigerem Schmelzpunkt als das erste, aus Benzophenon direkt entstehend; siehe die erste Mittheilung, diese Berichte X, 1836) und zwei Dinitrodiphenylmethane von dem resp. Schmp. 118 und 183°. Durch Oxydation lassen sich die Diphenylmethanderivate in die entsprechenden Benzophenonderivate verwandeln und entprechen sich die Verbindungen von den resp. Schmp.

118 und 196°
183 - 189°.

II. Ueber Dioxydiphenylketon von Fr. Gail.

Benzoyläther des Dioxydiphenylketons, $CO = [C_6H_4 - O - C_7H_5O]_2$, aus Benzoyläther des Dioxydiphenylmethans durch Oxydation mittelst CrO_3 in Eisessig erhalten, bildet weisse, glänzende Blättchen, Schmp. 181—182°; leicht löslich in Eisessig und heissem Benzol, wenig löslich in Aether und in Alkohol.

Dioxydiphenylketon, $CO = [C_6H_4OH]_2$, aus der vorigen Verbindung durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's, bildet aus Wasser krystallisirt Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol compacte, wahrscheinlich monokline Krystalle; Schmp. 210°; löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und in kohlensaurem Natrium.

Essigäther des Dioxydiphenylketons, $CO = [C_6H_4 O C_2H_3O]_2$, aus der vorigen Verbindung und Acetylchlorid, und durch Oxydation aus dem Essigäther des Dioxydiphenylmethans, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln; Schmp. 152°.

Aethyläther des Dioxydiphenylketons. Aus Dioxydiphenylmethannatrium und Aethyljodid hatte Beck den Diäthyläther des Dioxydiphenylmethans dargestellt, welcher ihm bei der Oxydation den bei 131° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden neutralen Aether des Dioxydiphenylketons lieferte. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Dioxydiphenylketon, alkoh. KOH und C_2H_5J. Bei dieser letzteren Reaction bildete sich jedoch stets noch ein anderer aus Alkohol in compacten Krystallen anschiessender Körper vom Schmp. 146—147°. Während sich der neutrale Aethyläther nicht in kalter Natronlauge löst, wurden die compacten Krystalle leicht davon aufgenommen. Sie scheinen den sauren Aethyläther vorzustellen.

---

185. W. Staedel: Ueber Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem ich durch Einwirkung von Chlor auf bei 74° siedendes, reines Trichloräthan oder Dichloräthylidenchlorid das bei 127.5° (uncorr.) siedende Tetrachloräthan dargestellt habe, ist die Reihe der, nach unseren heutigen Anschauungen, theoretisch möglichen Chlorderivate des Aethans complet. Es ist wohl schon des Oefteren versucht worden, eine Beziehung der Siedepunkte dieser Chlorverbindungen unter einander aufzufinden; anscheinend jedoch vergeblich. Und doch existirt eine Regelmässigkeit in diesen Siedepunkten von überraschender Einfachheit.

An sich interessant, gewinnt diese Thatsache durch ihre Form eine erhöhte Bedeutung, weil sie uns den Weg zeigt, auf welchem

Gesetzmässigkeiten oder Regelmässigkeiten unter den Siedepunkten auch anderer Gruppen von Verbindungen nachgegangen werden könnte.

Die folgende Zusammenstellung ist ohne Commentar verständlich.

C_2H_5Cl 12°	$CH_2Cl \cdots CH_2Cl_2$ 84°	Differenz 72°	Bei Uebergang der ersten Verticalreihe in die zweite findet Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl statt.
$CH_3 \cdots CHCl_2$ 58°	$CH_2Cl \cdots CHCl_2$ 114°	56°	
$CH_3 \cdots CCl_3$ 74°	$CH_2Cl \cdots CCl^3$ 128°	54°	
$CH_2Cl \cdots CH_3$ 12°	$CHCl_2 \cdots CH_3$ 58°	Differenz 46°	Das Gemeinsame dieser Uebergänge ist die Verwandlung von CH_2Cl in $CHCl_2$
$CH_2Cl \cdots CH_2Cl$ 84°	$CHCl_2 \cdots CH_2Cl$ 114°	30°	
$CH_2Cl \cdots CHCl_2$ 114°	$CHCl_2 \cdots CHCl_2$ 147°	33°	
$CH_2Cl \cdots CCl_3$ 128°	$CHCl_2 \cdots CCl_3$ 158°	30°	
$CHCl_2 \cdots CH_3$ 58°	$CCl_3 \cdots CH_3$ 74°	Differenz 16°	Das Gemeinsame dieser Uebergänge ist die Verwandlung von $CHCl_2$ in CCl_3.
$CHCl_2 \cdots CH_2Cl$ 114°	$CCl_3 \cdots CH_2Cl$ 128°	14°	
$CHCl_2 \cdots CHCl_2$ 147°	$CCl_3 \cdots CHCl_2$ 158°	11°	
$CHCl_2 \cdots CCl_3$ 158°	$CCl_3 \cdots CCl_3$ 182°	24°	

Aehnliche Beziehungen finden sich bei den gechl. rten Propanen.

Wie bei den genannten Chlorverbindungen, so tritt eine annähernd gleiche Siedepunktsverschiebung bei Ueberführung von CH_3 in CH_2Cl oder CH_2 in $CHCl$, welche Gruppen Bestandtheile verschiedenartigster Verbindung sein können auch noch in vielen andern Fällen ein, was durch nachfolgende Beispiele erhärtet werden mag.

Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl.

Propylalkohol 98°	$CH_2Cl \cdots CH_2 \cdots CH_2OH$ 160°	Differenz 62°
Aethylalkohol 78°	$CH_2Cl \cdots CH_2OH$ 128°	50°
Aethylbromid 39°	Aethylenchlorobromid 108°	69°
Propylenchlorhydrin 127°	β-Dichlorhydrin 182°	55°
Propylenglycol 188°	Monochlorhydrin 227°	39°
Isopropylalkohol 82°	α-Dichlorhydrin 174°	2×46°
$CH_3 \cdots CHCl \cdots O \cdots C_2H_5$ 98—99°	$CH_2Cl \cdots CHCl \cdots O \cdots C_2H_5$ 145°	46°
$CH_3 \cdots CH_2 \cdots O \cdots CHCl \cdots CCl_3$ 190°	$CH_2Cl \cdots CH_2 \cdots O \cdots CHCl \cdots CCl_3$ 235°	45°

Umwandlungen von CH_3 in $CHCl$.

Propylalkohol 98°	Propylenchlorhydrin 127°	29°
$CH_3Cl \cdots CH_2 \cdots CH_2OH$ 160°	$CH_3Cl \cdots CHCl \cdots CH_2OH$ 182°	22°
Trimethylenalkohol 216°	$CH_2OH \cdots CHCl \cdots CH_2OH$ 235°	19°
$CH_3 \cdots CH_2 \cdots O \cdots C_2H_4Cl$ 98—99°	$CH_3 \cdots CHCl \cdots O \cdots C_2H_4Cl$ 98—99°	18°

Hieran reihen sich nun einige chlorfreie Verbindungen an.

Essigsäure 119°	Methylessigsäure 140°	Dimethylessigsäure 154°	Trimethylessigsäure 161°
Differenzen 21°	14°	7°	
Carbinol 67°	Methylcarbinol 78°	Dimethylcarbinol 82°	Trimethylcarbinol 82°
Differenzen 11°	4°	0°	

Die Analogie dieser Fälle z. B. mit

CH_3	CH_2Cl	$CHCl_2$	CCl_3
CH_2Cl_2 58°	CH_2Cl_2 114°	$CHCl_2$ 147°	$CHCl_2$ 158°
Differenz 56°	33°	11°	

springt in die Augen.

Sodann sehen wir in den verschiedensten Körgergruppen einer Verwandlung von $CH_3 \cdots CH_2$ in $(CH_3)_2 = CH$ eine bestimmte, annähernd jedoch nicht ganz gleiche Siedepunktserhöhung entsprechen.

1) Alkohole.

Propylalkohol 98°	Isobutylalkohol 109°	Differenz 9°
norm. Butylalkohol 117°	$(CH_3)_2 = CH \cdots CH_2 \cdots CH_2OH$ 128°	11°
secund. Butylalkohol 99°	Methylisopropylalkohol 108°	9°

2) Säuren.

Propionsäure 141°	Isobuttersäure 154°	13°
norm. Buttersäure 163°	Isopropylessigsäure 175°	12°
Valeriansäure 185°	Isobutylessigsäure 199°	14°

3) Ketone.

Aethylmethylketon 81°	Isopropylmethylketon 93.5°	12.5°
Diäthylketon 104°	Diisopropylketon 126°	2+11°

4) Aldehyde.

Propylaldehyd 38°	Isobutylaldehyd 61°	12°
norm. Butylaldehyd 75°	Isopropylacetaldehyd 92°	17°

Es ist bekannt, dass A. Naumann seiner Zeit eine Zusammenstellung von Siedepunkten gegeben hat, die der hier ausgeführten ähnlich ist und dass Er aus derselben einige Schlüsse gezogen hat, auf die Natur der Umstände, welche die Siedepunkte der Stoffe beeinflussen. Seine auf mechanische Prinzipien gegründete, hieran sich anschliessende Erklärung gewisser Siedepunktsbeziehungen hat, wie es scheint vielfach Anklang gefunden und ist neuerdings von einer Autorität ersten Ranges adoptirt worden.

Schwer möchte es nun fallen diese Naumann'sche Erklärung auf die oben gezeigten Beziehungen unter den Siedepunkten der Chlorderivate des Aethans anzuwenden. Bei den isomeren Verbindungen dieser Gruppe liegt der Siedepunkt um so höher je symmetrischer die Chloratome auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt sind. Es ist nicht einzusehen, wie hier der Unterschied einer einfachen Kette von einer Verzweigung von Seitenketten sich bethätigen soll. Ebenso wenig lässt sich, ohne eine immerhin gewagte Hypothese, einsehen, wie durch die eine oder andere Anordnung der Atome in den Molekeln der isomeren Chlorverbindungen eine häufigere oder seltenere Berührung der ungleichartigen Atome der Einzelmolekeln veranlasst sein soll. Der Naumann'sche Versuch der mechanischen Erklärung jener Siedepunktsbeziehungen, unstreitig recht geistreich, vermag die hier vorliegenden Verhältnisse nicht zu erklären.

Ohne selbst einen neuen Versuch zur Erklärung unternehmen zu wollen, möchte ich doch auf einen Umstand mehr Gewicht legen, als bisher geschehen ist und der wohl geeignet erscheint den Weg zu zeigen auf welchem eine mechanische Erklärung der Siedepunktsbeziehungen möglicherweise einmal versucht werden könnte.

Wir sehen aus den oben citirten Fällen, dass (setzen wir die supponirte genetische Beziehung als gegeben voraus) die Ueberführung einer Atomgruppe, die ein Bestandtheil der verschiedenartigsten Verbindungen sein kann, z. B. CH_3 in eine andere z. B. CH_2Cl oder CH_2CH_3 einer gewissen Siedepunktsverschiebung der betreffenden Verbindungen entspricht, in deren Molekel diese Umwandlung sich vollzogen hat. Die Umwandlung von CH_3 in CH_2CH_3 entspricht im Allgemeinen einer Siedepunktserhöhung von 20°, die Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl von ca. 50—70°, die Umwandlung von CH_2Cl in $CHCl_2$ von 30°, diejenige von $CHCl_2$ in CCl_3 von 15°. Lassen wir ganz bei Seite, dass die Zahlen 15, 30 und 60, ferner die Zahlen 7, 14 und 21 untereinander in einem einfachen Verhältniss stehen, so drängen sich doch noch eine Reihe von wichtigeren Fragen auf. Die enge Grenze, welche den Mittheilungen in diesen Berichten gesteckt sein muss, verbieten ein näheres Eingehen auf diese letzteren. Ich behalte mir vor dieselben später und an einer anderen Stelle zu diskutiren und will nur noch bemerken, dass wenn eine experimentelle

Lösung der hierdurch vorgezeichneten Probleme überhaupt möglich ist, dieselbe wohl aus naheliegenden Gründen am besten mit Hülfe der Chlorderivate des Aethans angebahnt werden kann. Ich habe Hrn. Stud. Hahn aus Petersburg daher veranlasst, diese Verbindungen einer erneuten und eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Vielleicht lässt sich dann auch ein Grund für die an sich höchst auffallende Thatsache finden, dass aus C_2H_5Cl und Chlor nur Aethylidenchlorid, nicht Aethylenchlorid entsteht, während sich aus diesen beiden Letzteren beim weiteren Chloriren alle theoretisch möglichen Derivate bilden. Hr. Julius Denzel, der auf meine Veranlassung die Einwirkung von Brom auf C_2H_5Cl einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dadurch eine werthvolle Ergänzung meiner vor 10 Jahren begonnenen Untersuchungen über die Haloïdderivate des Aethans geliefert hat, fand ähnliche Verhältnisse. C_2H_5Cl sowohl wie C_2H_5Br und Brom geben zunächst nur Aethylidenchlorobromid resp. Aethylidenbromid. Aus C_2H_4BrCl und Brom entstehen dann bei weiterem Bromiren mehrere Isomere $C_2H_3Br_2Cl$. Hr. Denzel wird die Resultate seiner theils hier, theils im Strassburger Universitätslaboratorium ausgeführten Untersuchung in einer demnächst erscheinenden Abhandlung veröffentlichen.

---

186. E. Paternò: Ueber einige Abkömmlinge des Tetrachloräthers.

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

Im letzten Hefte dieser Berichte (No. 5, S. 445) findet sich eine Notiz von J. Busch, in welcher er die Verbindung $CCl_2 = CClOC_2H_5$, erhalten durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf den Tetrachloräther von Henry, als neu beschreibt. Auch das Bromadditionsprodukt jenes Trichloräthers wird als neu angeführt. Ich muss hierzu bemerken, dass jene Verbindungen schon im Jahre 1872 von mir und Hrn. G. Pisati dargestellt worden sind und sowohl in der Gazzetta chimica II, p. 333 als auch in der Correspondenz aus Florenz (diese Berichte V, 1054) beschrieben worden sind.

Für die erste der beiden Verbindungen ist der corr. Siedepunkt bei 755 Mm. Druck zu 154.8° C. und das specifische Gewicht zu 1.3725 angegeben.

Für den zweiten Körper ist beobachtet worden, dass er bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siede, hingegen bei 4 Centimeter Druck bei 135 überdestillire. Er wurde erhalten in Gestalt eines schweren Oeles, das bei starker Abkühlung leicht erstarrt. Wir müssen den Versuchen Busch's hinzufügen, dass die Einwirkung der alkoholischen Kalilösung je nach ihrer Concentration eine ganz verschiedene ist. Der bisher besprochene Trichloräthers bildet sich haupt-

sächlich bei Anwendung einer 10 procentigen Lösung, kommt aber dieselbe in concentrirtem Zustande zur Anwendung, so entsteht das Trichloracetal von Würtz und Vogt.

Zum Schlusse glaube ich die Fachgenossen, die sich mit den Chloräthern beschäftigen, darauf aufmerksam machen zu sollen, dass ich im Jahre 1869 (Giornale di scienze Naturali ed Economiche di Palermo t. V, p. 123 und Zeitschrift f. Chemie 1869 S. 393) einen Hexachloräther wahrscheinlich von der Formel

$$CHCl_2 \cdots CCl_2 \cdots O \cdots CH_2 \cdots CHCl_2$$

und einen Tetrachlortetrabromäther $C_4H_2Br_4Cl_4O$ dargestellt habe.

Auch erhielt ich in Gemeinschaft mit Oglialoro durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trichloräthylen eine Verbindung von der Formel

$$CCl_2 = CHOC_2H_5$$

oder $CHCl = CCl \cdots OC_2H_5$

analog dem oben besprochenen Abkömmling des Tetrachloräthers

Obschon ich an der weiteren Fortsetzung dieser Versuche durch andere Arbeiten verhindert worden bin, so glaube ich doch die einmal erzielten Resultate nicht in Vergessenheit gerathen lassen zu sollen.

Palermo, 31. März 1878.

---

187. O. Wallach und O. Bischof: Ueber Monochloracetylen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

Wie früher[1]) mitgetheilt worden ist, entsteht bei der Reduction des Chloralids je nach den eingehaltenen Bedingungen vorwiegend bei 84° schmelzende β-Monochloracrylsäure oder β-Bichloracrylsäure und sehr oft wiederholte Operationen haben vollkommen alle darüber schon gemachte Angaben bestätigt.

Namentlich die β-Bichloracrylsäure $CCl_2 = CHCO_2H$ forderte nach verschiedenen Richtungen zur weiteren Untersuchung auf.

Zunächst wurde das Verhalten der Säure gegen Wasser und wässrige Alkalien studirt, in der Erwartung, es würde möglich sein, die Chloratome durch diese Agentien leicht zu eliminiren.

Gegen Wasser zeigte sich die Säure merkwürdig beständig. Selbst beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150—200° blieb die Hauptmenge unangegriffen.

Ganz anders wirkten Alkalien. Als das Baryt- oder Kalksalz der Säure mit einer wässrigen Lösung von Aetzbaryt an aufsteigen-

[1]) Diese Berichte VIII, 1580; X, 567.

dem Kühler gekocht wurde, trat nach Verlauf einiger Zeit eine merkwürdige Erscheinung ein. Innerhalb des Kühlapparats fand nämlich unter Feuererscheinung eine ziemlich heftige Explosion statt, bei welcher sich im Kühlrohr eine ziemlich starke Kohleschicht ansetzte.

Augenscheinlich war dieser Vorgang auf das Auftreten eines leicht entzündlichen Gases zurückzuführen, und um dieses Gas zu untersuchen, musste zunächst darauf Bedacht genommen werden, dasselbe vor dem Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zu bewahren. Bei einer erneuten Operation wurde daher der mit bichloracrylsaurem Barium und Aetzbaryt beschickte Entwicklungsapparat ganz mit Wasserstoffgas gefüllt und dann das Ende des Kühlrohrs mit einem Gasrecipienten in Verbindung gebracht.

Dieser Versuch, das Gas aufzufangen, misslang aber, denn als nach kurzem Kochen eine Gasentwicklung sich bemerkbar machte und der im Apparat vorhandene Wasserstoff grossen Theils verdrängt war, wurde auch alsbald der ganze Apparat unter heftiger, freiwilliger Detonation zertrümmert. Es musste daraus geschlossen werden, dass das sich entwickelnde Gas nicht nur an der Luft, sondern auch für sich selbst entzündlich sei und auf eine Reindarstellung desselben verzichtet werden.

Um trotzdem die Natur des Gases feststellen zu können, wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt.

Die Explosionen in den mit Wasserstoff gefüllten Apparaten traten nicht sofort ein, wenn das fragliche Gas sich zu entwickeln begann, sondern erst nach einiger Zeit, wenn bereits ein Theil des Wasserstoff verdrängt war, mithin das Gas in einigermassen reinem Zustand sich befand. Es musste mithin möglich sein mit demselben zu operiren, wenn dauernd für eine zweckmässige Verdünnung gesorgt wurde.

Demgemäss wurde der, wie oben, beschickte Apparat mit Wasserstoff gefüllt und auch während des Kochens der Flüssigkeit ein langsamer Wasserstoffstrom durch denselben hindurchgeleitet. Der mit dem organischen Gase beladene Wasserstoff musste dann ein Gefäss mit Brom passiren. Letzteres absorbirte das organische Gas mit Begierde, verlor allmälig seine Farbe und verwandelte sich in eine feste, weisse, krystallinische Masse, welche, aus Chloroform umkrystallisirt, bei 33—34° schmolz, und für welche genau stimmende Analysen die Zusammensetzung C_2HClBr_4 erschlossen.

Aus der Bildung dieses Tetrabrommonochloräthans geht hervor, dass das ursprüngliche Gas Monochloracetylen C_2HCl war, dessen freiwilliges Zerfallen in Salzsäure und Kohlenstoff nach der Gleichung $\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CCl \end{matrix} = C_2 + HCl$ nichts Auffallendes hat.

Dass dem chlorhaltigen explosiblen Gas der Charakter einer Acetylen-Verbindung zukommt, wird ferner dadurch bestätigt, dass eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung dasselbe unter Bildung eines sehr explosiblen gelben, ammoniakalische Chlorsilberlösung unter Bildung eines gleichfalls stark explosiblen weissen Niederschlages absorbirt.

Was die Bildung von Monochloracetylen aus β-Bichloracrylsäure anlangt, so erklärt sich dieselbe leicht nach folgender Gleichung:

$$CCl_2 = CHCO_2H = CCl \equiv CH + HCl + CO_2.$$

Monochloracetylen war bislang nicht bekannt, wohl aber ist Monobromacetylen als eine gasförmige Verbindung von ähnlichen Eigenschaften beschrieben worden.

Reboul[1]) erhielt Monobromacetylen durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Bibromid des Monobromäthylens

$$\begin{array}{l} CHBr.Br \\ \vdots \\ CH_2.Br \end{array}$$

Schmelz und Beilstein[2]) erhielten es durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Mucobromsäure.

Dass derselbe Körper auch durch Kochen von β-Bibromacrylsäure mit Alkalien entstehen wird, lässt sich mit Sicherheit voraussehen.

---

188. O. Wallach u. Arth. Gossmann: Zur Kenntniss der Säureimidchloride und Amidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

Die Säureimidchloride von der allgemeinen Formel

$$RC\begin{cases} Cl \\ N(SO_2R) \end{cases},$$

welche zuerst von Gerhardt[3]) und dann von A. Wolkow[4]) dargestellt wurden, sind in ihrem allgemeinen Verhalten noch wenig untersucht und namentlich ist den von ihnen ableitbaren Amidinen

$$RC\begin{cases} NR'_2 \\ N(SO_2R) \end{cases}$$

noch keine Aufmerksamkeit geschenkt worden. Die nachfolgende Mittheilung soll dazu beitragen, diese Lücke auszufüllen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Ph. 125, 81.
[2]) Ebend. Suppl. III, 280.
[3]) Ann. d. Chem. u. Ph. 108, 214.
[4]) Diese Berichte V, 140.

Als Ausgangspunkt für die Gewinnung des Chlorids

$$C_6H_5C\begin{cases}Cl\\N(SO_2C_6H_5)\end{cases}$$

dient bekanntlich das benzoylirte Benzolsulfamid

$$(C_6H_5SO_2)NHCOC_6H_5.$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung, deren Bildung durch Erwärmen eines Gemenges von Benzolsulfamid und Benzoylchlorid unter Salzsäure-Austritt gelingt, wurde die Beobachtung gemacht, dass die Temperatur 150° nicht übersteigen darf, weil oberhalb dieser Temperaturgrenze die neue Verbindung im Wesentlichen nach folgender Gleichung zu zerfallen scheint:

$$C_6H_5CONHSO_2C_6H_5 = C_6H_5CN + C_6H_5SO_3H.$$

Das entstehende Benzonitril polymerisirt sich aber alsbald und so kommt es, dass man bei zu starkem Erhitzen statt des bei 147° schmelzenden Amids das zwischen 229—230° schmelzende Kyaphenin $(C_6H_5CN)_3$ vorfindet.

Das Benzoylsulfophenylamid wurde durch Krystallisation gereinigt und bei möglichst niederer Temperatur mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid umgesetzt, nach beendeter Einwirkung das Reactionsprodukt durch Waschen mit trocknem Petroläther vom $POCl_3$ befreit und die rückständige Masse aus Aether umkrystallisirt.

Es schiesst das nach der Gleichung

$$C_6H_5CONHSO_2C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5C\begin{cases}Cl\\N(SO_2C_6H_5)\end{cases} + POCl_3 + HCl$$

gebildete Chlorid in prachtvoll ausgebildeten, durchsichtigen Tafeln des triklinen Systems an, welche bei 79—80° schmelzen. Wasser bildet mit dem Imidchlorid das entsprechende Amid zurück, mit Schwefelwasserstoff konnte eine Umsetzung bisher nicht erzielt werden. Bei der trocknen Destillation zersetzt sich das Chlorid und zwar treten als wesentliche Spaltungsprodukte Benzonitril, Benzolsulfochlorid, Salzsäure und schweflige Säure auf.

Durch Einwirkung von Anilin auf eine ätherische Lösung des Chlorids oder auf das trockne Chlorid direkt wurde neben salzsaurem Anilin das Amidin

$$C_6H_5C\begin{cases}NHC_6H_5\\N(SO_2C_6H_5)\end{cases}$$

als ein gut krystallisirender, bei 138—139° schmelzender Körper erhalten.

Aehnlich entstand mit Paratoluidin das bei 145—146° schmelzende Toluidid

$$C_6H_5C\begin{cases}NHC_6H_4CH_3\\N(SO_2C_6H_5)\end{cases}$$

und mit Ammoniumcarbonat das schon von Gerhardt gewonnene, bei 135° schmelzende, vor dieser Temperatur erweichende Amid

$$C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\N(SO_2C_6H_5)\end{cases}$$

Alle drei Produkte können als Derivate des Benzenylamidins

$$C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}$$

angesprochen werden.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten dieser Amidine bei der trocknen Destillation, welches eingehender studirt werden soll. So tritt beim Erhitzen des Amidins

$$C_6H_5C\begin{cases}NHC_6H_5\\N(SO_2C_6H_5)\end{cases}$$

neben schwefelhaltigen organischen Produkten Benzonitril, schweflige Säure und Diphenylamin auf. Letztere Base wurde an ihrem Schmelzpunkt (54°) und ihren Eigenschaften erkannt. Der Zerfall des Moleküls greift also zum Theil nach folgender Gleichung Platz:

$$\boxed{C_6H_5C\begin{matrix}NHC_6H_5\\N|SO_2|C_6H_5\end{matrix}} = C_6H_5CN + SO_2 + NH(C_6H_5)_2$$

und es liegt auf der Hand, dass man es hier mit einer Bildungsweise von secundären Aminen zu thun hat, welche für die Gewinnung einzelner dieser Verbindungen von Werth werden kann und welche den Versuch nahe legt, auf dem entsprechenden Wege auch zu den bis jetzt so schwer zugänglichen aromatischen tertiären Aminen zu gelangen.

---

189. Otto N. Witt: Ueber aromatische Nitrosamine.

III. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch Einwirkung rohen Aethylnitrites, wie man dasselbe durch Einleiten salpetriger Dämpfe in Alkohol erhält, auf Diphenylamin erhält man, wie bereits früher von mir mitgetheilt [1]) schön krystallisirende Körper, aus deren Analysen sich jedoch keine einfachen Con-

[1]) Diese Berichte VIII, 857; meine Inaug.-Diss. Zürich 1875, S. 43.

stitutionsformeln ableiten lassen. Eine sehr grosse Anzahl von Verbrennungen, die ich mit verschiedenen, alle Kriterien der Reinheit tragenden Proben meiner Substanzen ausgeführt habe, überzeugten mich, dass ein Zusammentreffen ungünstiger Eigenschaften meine Körper untauglich macht, die üblichen scharf stimmenden analytischen Zahlen zu liefern. Beim Verbrennen findet zunächst ganz plötzlich Entwickelung salpetriger Dämpfe statt, welche sich selbst durch eine lange Reihe von Kupferspiralen nicht völlig unschädlich machen lässt. Die nöthige Anwendung so vieler Kupferspiralen ist an sich schon ein grosser Uebelstand, wie Lietzenmayer bewiesen hat. So kommt es, dass die erhaltenen Zahlen zwar unter sich wohl stimmen, für Kohlenstoff aber statt der üblichen zu geringen zu hohe Werthe gefunden werden; dasselbe gilt für Wasserstoff.

Die Erkenntniss dieses Umstandes liess mich an der Auffindung rationeller Formeln aus den analytischen Daten verzweifeln und ich habe deshalb gesucht, mir über den Vorgang bei der Einwirkung rohen Aethylnitrites auf secundäre Amine Rechenschaft zu geben. Ich habe zunächst die Natur der in den Alkohol eingeleiteten salpetrigen Dämpfe festzustellen gesucht und mich überzeugt, dass dieselben stets, seien sie aus arseniger Säure oder aus Stärke oder anderen organischen Substanzen durch Oxydation mittelst Salpetersäure erzeugt, nur wenig Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, enthalten, vielmehr der Hauptmenge nach aus Stickstofftetraoxyd, N_2O_4, bestehen. Diese Verbindung, welche als ein Salpeter-Salpetrigsäureanhydrid angesehen werden kann, spaltet sich in Berührung mit Wasser oder Alkohol in salpetrige und Salpetersäure und es ist die Anwesenheit der letzteren, welche die Einwirkung rohen Aethylnitrites so ganz verschieden von der des reinen Körpers gestaltet. Es wirkt nämlich die Salpetersäure unter diesen Umständen nitrirend auf schon gebildetes Nitrosamin ein und diese Wirkung wird selbst durch grosse Verdünnung des Reactionsgemisches durchaus nicht beeinträchtigt.

Nach Erkenntniss dieses Umstandes habe ich die Verwendung rohen Nitrites unterlassen, statt desselben bekannte Gemische von Amylnitrit und Salpetersäure verwandt und die Reaction durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel verlangsamt oder beschleunigt.

Mononitrodiphenylnitrosamin.

Zu seiner Bereitung werden 20 Gr. Diphenylamin mit einer Mischung von

15 Cc. Salpetersäure v. 1.424 Dichte
35 Gr. reinem Amylnitrit,
100 Cc. Alkohol

übergossen und stark umgeschüttelt. Das Diphenylamin löst sich sofort unter Erwärmung. Dieselbe wird gelinde unterstützt, bis eine

krystallinische Ausscheidung beginnt. Nun wird so rasch als möglich gekühlt. Eine reichliche Abscheidung von Krystallen findet statt. Wenn dieselben sich nicht vermehren, so wird filtrirt und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen. Eine Krystallisation aus Chloroform genügt alsdann zur Erzielung eines ganz reinen Produktes, dessen Schmelzpunkt, 133°.5, auch durch oft wiederholte Krystallisation unverändert bleibt. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln löslich, am leichtesten in Chloroform, aus welchem auch die besten Krystalle erhalten werden. Die rein violette Färbung und gleichzeitige NO-Entwickelung mit concentrirter Schwefelsäure characterisiren den Körper als Nitrosamin, die Analyse und noch sicherer die sogleich zu beschreibende Zersetzung desselben erweisen ihn als Mononitrodiphenylnitrosamin

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_3$	Gefunden in Präparaten verschiedener Darst.						
C	59.30	59.9	59.70	60.03	59.84	59.60	—	—
H	3.70	4.2	4.30	4.40	4.30	4.40	—	—
N	17.30	—	—	—	—	—	18.60	18.60
O	19.70	—	—	—	—	—	—	—
	100.00.							

Durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung dieses Körpers lassen sich, je nachdem dieselbe in der Kälte oder Wärme vor sich geht, zwei verschiedene Produkte erhalten. Eins derselben schmilzt bei 208.5—209° und stellt seidenweiche, lange, gelbe Nadeln dar; das andere, in kleinen, schweren, gelben Prismen krystallisirende schmilzt bei 214.5—215°. Diese Produkte werden zur Zeit näher untersucht.

Ich habe früher [1]) im Anilin ein bequemes Mittel zur Abspaltung des Nitrosogruppe aus aromatischen Nitrosaminen kennen gelehrt; die Anwendung desselben führte auch hier zur Auffindung der Muttersubstanz und gleiche Dienste leistete die Anwendung alkoholischer Kalilauge. Der durch diese Reagentien erhaltene neue Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hübschen, orengegelben, goldschimmernden Blättchen; er schmilzt bei 132°, seine Lösung in alkoholischer Kalilauge ist scharlachroth, Wasser fällt aus derselben canariengelbe Flocken des unveränderten Körpers. Die Analysen desselben stimmen scharf zu der berechneten Formel.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$	Gefunden	
C	67.20	67.20	67.32
H	4.70	5.06	5.55
N	13.10	—	—
O	14.95	—	—
	99.95.		

[1]) Diese Berichte X, 1309.

Aendert man die Verhältnisse des Amylnitrites und der Salpetersäure zum Diphenylamin, und ersetzt man gleichzeitig den die Reaction hemmenden Alkohol durch Eisessig, so tritt eine weitere Nitrogruppe in das Molekül des Nitrosamins.

17 Gr. Diphenylamin werden mit einer Mischung von

50 Cc. Eisessig,
40 - Salpetersäure 1.424,
50 - Alkohol,
48 Gr. Amylnitrit

übergossen. Sofortige Lösung findet statt. Das Gemisch erwärmt sich und bald beginnt die Ausscheidung feiner, schwerer, sandiger Kugelaggregate eines neuen Körpers. Derselbe wird von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Er ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Chloroform. Versucht man, ihn aus letzterem wiederholt umzukrystallisiren, und so zu reinigen, so tritt langsame Zersetzung ein. Die Verbrennungen des blos mit Aether gewaschenen und des einmal aus Chloroform krystallisirten Körpers ergaben Zahlen, die das Vorhandensein von Verunreinigungen anzeigten.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{12}H_8N(NO)(NO_2)_2$	$C_{12}H_7N(NO)(NO_2)_3$	Umkryst.	Roh.	
50.00	43.25	47.01	46.95	—
2.75	2.10	3.18	3.99	—
19.45	21.05	—	—	19.04
27.80	33.60	—	—	—
100.00	100.00.			

Die Nitrosamin-Natur des Körpers wurde durch sein Verhalten zu conc. H_2SO_4, in der sich die Verbindung mit rother Farbe unter NO-Entwickelung löst, erkannt.

Nach fruchtlosen Versuchen ein reines Produkt zu erzielen, wurde zur Abspaltung der Nitrosogruppe geschritten. Dieselbe gelingt gleich gut bei Anwendung von Anilin und von alkoholischem Kali.

In ersterem Falle verwende ich auf 20 Gr. des neuen Körpers

30 Gr. reines salzsaures Anilin,
25 - freies Anilin und
150 - Alkohol

erhitze die Mischung ½ Stunde auf dem Wasserbade und entferne das gebildete Amidoazobenzol durch wiederholtes Auskochen mit sehr verdünnter Salpetersäure.

Im zweiten Falle erwärme ich 20 Gr. des Nitrosamines mit

100 Cc. Alkohol und
50 - 20procentiger alkal. Kalilauge

bis zur vollständigen Lösung und fälle durch Zusatz von viel stark verdünnter Salzsäure. Das Endresultat ist in beiden Fällen dasselbe,

eine orangerothe Masse, die sich durch Behandeln mit kochendem Methylalkohol (400 Cc. auf die aus 20 Gr. erhaltene Menge) in zwei Theile, einen in diesem Lösungsmittel unlöslichen (A) und einen löslichen, beim Erkalten der Lösung krystallisirenden (B) scheiden lässt.

B ist noch unrein; durch Auskochen mit wenig Alkohol und Eisessig werden die Verunreinigungen entfernt. Was zurückbleibt, kann durch Krystallisation aus viel Aethyl- oder Isobutylalkohol in Form langer, dicker glänzender, blau schimmernder, gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 214° erhalten werden. Dieselben lösen sich in alkoholischer Kalilauge mit prachtvoll carminrother Farbe, wenig Wasser fällt die Lösung canariengelb, beim Kochen erscheint die rothe Färbung wieder. Der Körper besitzt die Natur einer schwachen Säure und eines Farbstoffes. Die Analyse giebt zur Formel des Dinitrodiphenylamins stimmende Zahlen

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$	Gefunden			
C	55.60	56.50	54.90	56.39	—
H	3.47	4.08	4.09	4.07	—
N	16.20	—	—	—	16.64
O	24.70	—	—	—	—
	99.97.				

Der in Methylalkohol unlösliche Körper (A) kann durch Krystallisation aus reinem Xylol in schön zinnoberrothen warzigen Krystallen erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt 211.5°. Ihre Lösung in alkoholischer Kalilauge ist scharlachroth. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe wie die des gelben Körpers.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$	Gefunden		
C	55.60	56.80	56.52	—
H	3.47	4.25	3.17	—
N	16.20	—	—	16.29
O	24.70	—	—	—
	99.97.			

Es ist dieser Körper ein isomeres Dinitrodiphenylamin. Da von den Nitroverbindungen die Orthokörper meistens tiefer gefärbt erscheinen, da ferner bei gleicher Behandlung von Diparatolylamin ebenfalls ein rother Körper entsteht, so dürfte das in gelben Nadeln krystallisirende Produkt als Para-, das in rothen Warzen erhältliche als Orthodinitrodiphenylamin anzusprechen sein.

Die hier beschriebenen Thatsachen bieten einen interessanten Fall von Nitration in stark verdünnten Lösungen. Diese neue Methode dürfte sich unter Umständen nützlich erweisen, in denen Nitrirung auf gewöhnlichem Wege an zu grosser Empfindlichkeit der Substanzen

scheiterte. Andererseits bieten die beobachteten Thatsachen eine vollkommene Stütze für die Ansicht, dass in vielen Fällen die Bildung von Nitrosoverbindungen der von Nitrokörpern vorangeht.

Weitere Versuche sind im Gange.

---

190. Ad. Claus u. Fr. Mallmann: Zur Geschichte der Orthoazobenzoësäure.

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Schon vor einigen Jahren hatte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Mertitsch diese Säure (vergl. diese Berichte VIII, 41) in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Damals war namentlich die Frage nach der Zusammensetzung der Azobenzoësäure, welche durch die Entstehung des Azophenylens aus denselben zweifelhaft erscheinen musste, von Interesse; und als diese Frage durch den Nachweis, dass bei der trocknen Destillation des azobenzoësauren Kupfers Azobenzol gebildet wird, entschieden war, da unterliess ich die Publikation unserer Untersuchungen über die Orthoazobenzoësäure um so mehr, als wir eigentlich keine ganz glatten Resultate — namentlich immer wesentlich verschieden gefärbte Produkte, unter Umständen Ammoniakentwicklung bei der Einwirkung des Amalgams — erhalten hatten. Ich glaubte damals die von uns beobachteten Abweichungen in dem Verlauf der Reaction dem Umstand zuschreiben zu sollen, dass die von uns angewandte Orthonitrobenzoësäure nicht ganz rein gewesen sei, vielleicht noch von den gelben Produkten, die sich ja immer bei der Nitrirung der Benzoësäure bilden, enthalten habe. — Ich wollte daher die Versuche vor der Veröffentlichung erst nochmals wiederholen lassen, wozu ich denn erst diesen Winter gelangt bin, nachdem Hr. Mallmann es übernommen hatte, grössere Mengen absolut reiner Orthonitrobenzoësäure[1]) darzustellen. Obwohl nun mittlerweile von Hrn. Griess[2]) eine Mittheilung über die Orthoazobenzoësäure erschienen ist, haben wir doch unsere Arbeit weiter fortgesetzt, namentlich da wir gefunden hatten, dass die verschiedenen Farbenreactionen unter Umständen auch mit der reinen Säure erhalten werden können, also in den früheren Versuchen nicht durch Verunreinigungen bedingt waren.

---

[1]) Der Schmelzpunkt der reinen Orthonitrobenzoësäure liegt etwas abweichend von den Angaben Griess's bei 146.5° C. (nicht bei 145° C.) In diesen Tagen ist mir das Manuscript einer in Erlenmeyer's Laboratorium ausgeführten Arbeit des Herrn Wiedumann zugegangen, in welcher eine genaue Untersuchung der 3 Nitrobenzoësäuren niedergelegt ist, und der gegenüber ich weitere Angaben über die Orthosäure unterlasse. — Hr. Wiedumann notirt den Schmelzpunkt der Säure zu 147° C.

[2]) Diese Berichte X, 1868.

Auch die vollständig reine, weisse Orthonitrobenzoësäure löst sich in Kali mit intensivgelber Farbe auf und trägt man in solche Lösungen Natriumamalgam ein, so wird die Farbe zunächst immer dunkler, bei concentr.[1]) Lösungen tiefdunkelbraun; fährt man aber mit dem Zusatz von Amalgam weiter fort, so dass lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, und sorgt dabei für gute Abkühlung, so geht die Färbung der Flüssigkeit wieder zu hellerer, gelber Nüance zurück. Versetzt man nach der Reduction die alkalische Lösung mit Säuren, so erhält man je nach Umständen ganz verschiedene Reactionen, und zwar scheint das abhängig zu sein: einmal von der Concentration der zur Anwendung kommenden Säure, dann aber auch davon, ob man in der Kälte oder in der Hitze operirt und bis zu welchem Stadium der Reduction die Einwirkung des Natriumamalgams gegangen war. Wird z. B. die noch warme Lösung sofort nach Einwirkung des Amalgams mit concentr. Salzsäure versetzt und erhitzt, so entstehen bald braune oder grüne, durch Kochen roth- oder blauviolett, fast schwarz werdende Lösungen, die erst nach dem Erkalten und längeren Stehen gleichgefärbte Niederschläge absetzen — bald aber fällt auf Zusatz der Säure direct ein gelber Niederschlag aus, der sich beim Kochen mit überschüssiger Säure mehr oder weniger zum Braunen verfärbt und entweder dunkelgefärbte oder farblose Lösungen ergiebt. Sicher erhält man die von Griess (l. c.) als Orthoazobenzoësäure beschriebene, gelbe Substanz als krystallinischen Niederschlag, wenn man genau nach seiner Vorschrift verfährt und ebenso, wenn man nach der Einwirkung des Amalgams die alkalische Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wobei die gegen Ende der Reaction heller gewordene Färbung wieder tief braun wird — dann stark mit Wasser verdünnt und nun in der Kälte mit Salzsäure fällt. Wir beabsichtigen, diese von Griess entdeckte Substanz nur in Beziehung auf die Destillationsprodukte ihrer Salze in Untersuchung zu ziehen, müssen aber bemerken, dass wir sie beim Umkrystallisiren aus Alkohol nicht in Form haarfeiner Nädelchen, sondern in massigen, wie es scheint prismatischen Krystallen erhielten. Sie löst sich auch in kochender Salzsäure in geringer Menge auf und scheidet sich aus dieser gelbgefärbten Lösung beim Erkalten wieder in der gleichen Krystallen aus. Von engl. Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu einer tiefdunkelrothen Lösung aufgenommen, die beim Eingiesen in Wasser ein gelbes Coagulum von anscheinend unveränderter Substanz fallen lässt. Mit concentr. Salzsäure kann sie anhaltend gekocht werden, ohne die oben erwähnten Farbenreactionen zu

[1]) Dass bei verdünnten Lösungen Ammoniakentwicklung eintreten kann, wie Hr. Griess erwähnt hat, können wir bestätigen.

zeigen. — Diese letztere Thatsache scheint mir darauf hinzuweisen, dass die Farbenreactionen wesentlich einer Hydro-Orthoazobenzoësäure zuzuschreiben sind; die nähere Untersuchung in Betreff dieses Punktes, sowie namentlich das Studium des violetten Farbstoffs, der aus alkoholischer Lösung in krystallinischer Form mit schönem Metallglanz erhalten wird, möchte ich Hrn. Mallmann vorbehalten.

---

191. Ad. Claus u. O. May: Ueber Azophtalsäure.

(Vorläufige Notiz von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Aehnliche Schwierigkeiten, wie bei der Darstellung der Orthoazobenzoësäure, scheinen sich nach vorläufigen Versuchen auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrophtalsäure (Schmelzp. 220° C.) der Gewinnung eines einheitlichen, reinen Produktes entgegenzustellen. — Auf diese Reaction bezügliche Versuche, die wir Anfang des Winters unternommen hatten, wurden aufgehalten durch die Nothwendigkeit, für die beim Nitriren der Phtalsäure nach dem gewöhnlichen Verfahren gleichzeitig entstehenden Produkte eine Trennungs- resp. Reinigungs-Methode zu suchen — die Mittheilung unserer über diesen Gegenstand gemachten Erfahrungen müssen wir selbstverständlich verschieben, bis uns die ausführlichen Angaben des Hrn. Möller, der die Entstehung einer zweiten Nitrophtalsäure entdeckt und schon früher angezeigt hat (diese Berichte X, 709), zugänglich geworden sind (vergl. diese Berichte XI, 398). — Da aber gegenwärtig, wie ich erfahren habe, in verschiedenen Laboratorien über Nitrophtalsäure gearbeitet wird, so sehe ich mich veranlasst, durch diese Notiz Hrn. May das Recht zu wahren, die über die Einwirkung von Natriumamalgam auf die verschiedenen Nitrophtalsäuren begonnenen Untersuchungen ungestört fortsetzen zu können.

---

192. Ad. Claus u. Jul. Moser: Zur Kenntniss der Azobenzolsulfonsäuren.

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Die eingehende Untersuchung dieser Säuren hat durch die vor einiger Zeit (diese Berichte X, 1303) mitgetheilte, auffallende Reaction der Nitronaphtalinsulfonsäure, durch Einwirkung von Natriumamalgam in Naphtylamin und Schwefelsäure zu zerfallen, ein besonderes Interesse erhalten. — Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Moser zunächst die αAzobenzolsulfonsäure, aus α(Meta)-Nitrobenzolsulfonsäure (Schmelzp. des Chlorids = 61° C. des Amids = 161° C.) dargestellt, näher zu studiren begonnen.

Was die Ueberführung der Nitrosäure in die Azoverbindung anbetrifft, so gelingt dieselbe, wie schon früher erwähnt (diese Berichte X, 1303), auf die gewöhnliche Weise durch Natriumamalgam sehr leicht. Die Reindarstellung der Azosäure aber, sowie ihrer Salze, bietet wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse gewisse Schwierigkeiten. Am besten wendet man für die Reduction das Barytsalz der Nitrobenzolsulfonsäure an. Uebersättigt man dann nach der Umsetzung des Natriumamalgams die alkalische Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich nach genügender Concentration der Flüssigkeit der azobenzolsulfonsaure Baryt als gelbes Krystallpulver ab. Allein rein ist dieses Salz noch durchaus nicht, und es bedarf noch vielfach wiederholten Umkrystallisirens, um es namentlich frei von Natriumverbindungen zu erhalten. Aus wässriger Lösung krystallisirt es in gelben, zusammenhängenden Krusten — durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure haben wir die Azobenzolsulfonsäure dargestellt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, glänzenden, gelben Nadeln, die in Aether unlöslich sind. Ganz frei von Aschenbestandtheilen konnten wir die Säure bislang auf diesem Wege nicht erhalten und die Angabe des Schmelzpunktes müssen wir uns daher noch vorbehalten.

Durch Erhitzen von Fünffachchlorphosphor werden die azobenzolsulfonsaurer Salze in das schön krystallisirende Chlorid übergeführt, das aus ätherischer Lösung in prachtvoll glänzenden, rothgelben Krystallblättchen anschiesst (Schmelzp. 145° C.). Wir hatten gehofft, auf dieses Chlorid eine einfache Methode zur Reindarstellung der Säure gründen zu können. Zu dem Ende wurde die alkalische Lösung, wie sie aus der Einwirkung des Amalgams auf die Nitrosäure resultirt, mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und die staubtrockne Masse mit PCl_5 behandelt. Allein auch hier stellten sich wenigstens beim Arbeiten mit etwas grössern Mengen unerwartete Schwierigkeiten entgegen, insofern zur einigermassen vollständigen Umsetzung des azobenzolsulfonsauren Salzes ein bedeutender Ueberschuss an Phosphorchlorid nöthig ist, durch diesen aber eine weitere Zersetzung, wahrscheinlich durch Einwirkung auf die Azogruppe, bedingt wird. Nach dem Behandeln der Reactionsmasse mit Wasser und Ausziehen mit Aether hinterblieb aus der ätherischen Lösung nicht das schön krystallisirende Chlorid, sondern eine harzartige, zähe, rothe Masse, die allerdings allmälig fest wurde, aber nur wenig Krystalle enthielt.

Versuche, die Säure aus dem Bleisalz durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff rein zu erhalten, lieferten ebenfalls kein günstiges Resultat, da der letztere, wie vorauszusehen, auch auf die Säure selbst verändernd einwirkt. Wir erhielten nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung ein unverkennbar aus verschiedenen Produkten bestehendes Gemenge.

Wir setzen unsere Untersuchungen über diese, wie die isomeren Azobenzolsulfonsäuren fort, und beabsichtigen auch weitere Derivate derselben zu studiren. Einstweilen sei noch erwähnt, dass bei der trocknen Destillation des azobenzolsulfonsauren Baryts neben Azophenylen noch ein schwefelhaltiger Körper — offenbar Azobenzolsulhydrat — entsteht, der beim Behandeln mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol lösliche, krystallisirende Quecksilberverbindung liefert.

Freiburg i. B., 9. April 1878.

---

193. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide.

III. Mittheilung.

Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzonitril.

Im weiteren Verfolg unserer Untersuchung über die Umwandlung der Nitrile in Imide haben wir auch die Wirkung der Schwefelsäure auf Nitrile einem erneuten Studium unterzogen. Hofmann und Bukton (Ann. 100, 129 etc.) haben bekanntlich aus Benzonitril durch Erhitzen desselben mit rauchender Schwefelsäure Benzoësulfosäure und Benzoldisulfosäure, aus Acetonitril Methylendisulfosäure erhalten. Vermeidet man jedoch jede Temperaturerhöhung, so gelangt man zu wesentlich anderen Resultaten.

Löst man Benzonitril in rauchender Schwefelsäure, so beobachtet man nach einigen Stunden schwachen Geruch nach schwefliger Säure. Giesst man nach ca. 24 Stunden die Lösung in das 5—6fache Vol. Wasser, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether, und nach dem Umkrystallisiren aus Toluol, worin er beim Erwärmen leicht löslich ist, durch seinen Schmelzpunkt (231°). als Kyaphenin $3C_7H_5N$ erwies.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist demnach in der Hauptsache dem Benzonitril gegenüber eine polymerisirende. Nur der kleinere Theil bleibt nach der Verdünnung in Lösung und besteht aus einer zweiten Substanz, die mit der in den folgenden Zeilen zu beschreibenden identisch ist.

Vermischt man hingegen das Benzonitril mit seinem gleichen Gewicht Benzol und trägt das Gemenge in kalt gehaltene Schwefelsäure, so beobachtet man ebenfalls nach einiger Zeit schwachen Geruch nach schwefliger Säure, aber wenn man nach etwa 24 Stunden die Schwefelsäure unter Vermeidung von Wärmeentwickelung mit Wasser verdünnt, so entsteht nur eine geringe Fällung von Kyaphenin, während fast die gesammte Menge in Lösung bleibt. Auf Zusatz von Natronlauge bildet sich dagegen, sobald die Flüssigkeit alkalisch geworden ist, eine sehr reichliche Fällung, welche abfiltrirt, in verdünnter

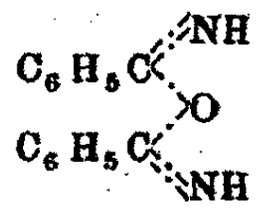
Salzsäure gelöst und nochmals mit Natronlauge niedergeschlagen wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigte diese Substanz den Schmelzpunkt 106° und die Zusammensetzung

$$C_{14}H_{12}N_2O = 2C_7H_5N + H_2O.$$

0.1572 Gr. Substanz gaben 0.0788 Gr. H_2O und 0.4306 Gr. CO_2.
0.1790 Gr. gaben bei 8° C. und 769 Mm. Bar. 19.2 Cc. feuchten N.

	Theorie	Versuch
C_{14}	75.00 pCt.	74.71 pCt.
H_{12}	5.36 -	5.57 -
N_2	12.50 -	12.88 -

Es hat also eine Addition von 1 Mol. Wasser zu zwei Mol. Benzonitril stattgefunden und nach unseren heutigen Anschauungen muss der Verbindung die Constitution



zukommen.

Sie wäre demnach Dibenzimidooxyd. Sie krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, derben Prismen, schmilzt bei 106°, und besitzt vollkommen basische Eigenschaften. In reinem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz.

Ihre Salze besitzen jedoch geringe Beständigkeit, namentlich in der Wärme, sodass auch das Platinsalz bei der Analyse keine scharfen Zahlen gab, sondern durch Verunreinigung mit dem später zu beschreibenden Körper bei verschiedenen Darstellungen in seiner Zusammensetzung sehr schwankte.

Wie man sieht, ist die Gegenwart des Benzols zur Darstellung des Dibenzimidooxyds nothwendig, ohne jedoch an der Reaction selbst Theil zu nehmen. Die Ausbeute ist eine recht gute, wenn auch nicht theoretische.

Die Lösung des Dibenzimidooxyds in verdünnter Salzsäure scheidet bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen auf 70—80°, lange feine, seidenglänzende Nadeln ab. Kocht man eine concentrirtere Lösung wenige Secunden, so gesteht dieselbe namentlich nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei einer in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslichen Verbindung. Auch das Platindoppelsalz des Dibenzimidooxyds scheidet beim Kochen mit Wasser nach einiger Zeit neben Platinsalmiak dieselbe Verbindung aus, und ebenso zeigten sich verschiedene Proben des Platinsalzes nach dem Trocknen unter dem Mikroskop mit denselben glänzenden, weissen Nadeln verunreinigt.

Diese zweite Verbindung schmilzt bei 148.5°, ist in heissem

Wasser etwas, in kaltem Wasser kaum, leicht in Weingeist löslich. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_{11}NO_2$.

0.1897 Gr. Substanz gaben 0.0879 Gr. H_2O und 0.5170 Gr. CO_2.

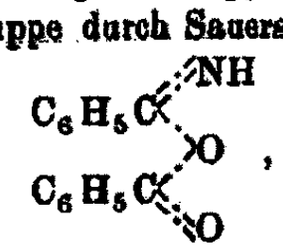
0.1149 Gr. Substanz gaben bei 12° C. und 769 Mm. Barom. 7.2 Cc. feuchten N.

	Theorie	Versuch
C	74.66 pCt.	74.33 pCt.
H	4.89 -	5.15 -
N	6.22 -	7.53 -

Es ist demnach das Dibenzimidooxyd nach folgender Gleichung zersetzt worden:

$$C_{14}H_{12}N_2O + H_2O = C_{14}H_{11}NO_2 + NH_3,$$

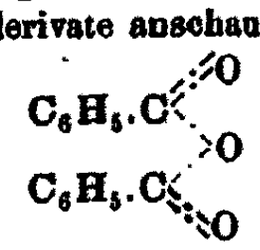
d. h. es ist eine Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt und



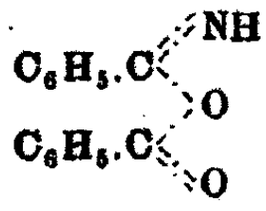
Benzimidobenzoat entstanden.

Kocht man hingegen das Dibenzimidooxyd mit verdünnter Salzsäure längere Zeit, so wird es vollkommen in Benzoësäure zersetzt, welche durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit in Alkalien als solche erkannt wurde.

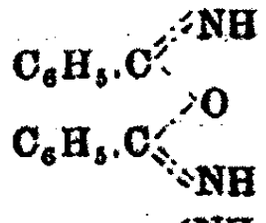
Fasst man die eben beschriebenen beiden Verbindungen mit dem im ersten Hefte dieses Jahrgangs der Berichte von uns als Dibenzimidoimid bezeichneten Körper zusammen, so ersieht man, dass diese drei Verbindungen den allmähligen Uebergang des Benzoësäureanhydrids in Imidderivate anschaulich machen. Wir haben:



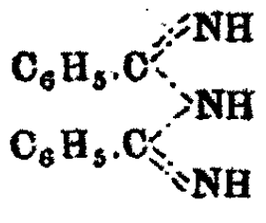
Benzoësäureanhydrid



Benzimidobenzoat

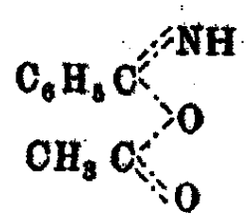


Dibenzimidooxyd

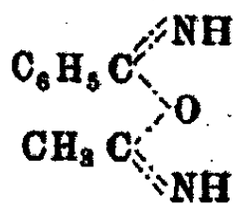


Dibenzimidoimid.

Wir werden versuchen, ob unter geeigneten Bedingungen auch die Nitrile der Fettreihe dem Benzonitril analog sich verhalten. Zugleich wollen wir verweisen auf die in ganz anderer Reaction (durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzimidoäther) erhaltene Verbindung



Benzimidoacetat (d. Ber. XI, 9), welche das Imidderivat eines gemischten Anhydrids darstellt. Es wäre wohl denkbar, dass man bei Anwendung eines Gemenges zweier Nitrile, z. B. Benzonitril und Acetonitril, ein gemischtes Imid



erhielte.

Berlin, Laborat. der Thierarznei-Schule.

---

194. Ferd. Tiemann u. C. Schotten: Ueber die mittelst der Chloroformreaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylaldehyde und die zugehörigen Oxytoluylsäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns [1]) hat bereits vor einigen Monaten mitgetheilt, dass wir uns mit dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf alkalische Lösungen der drei isomeren Kresole beschäftigen; wir bitten die Gesellschaft heute um die Erlaubniss, die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate verzeichnen zu dürfen.

Darstellung der Kresole.

Mit dem Namen Kresol hat man früher nicht immer eine einheitliche Verbindung, sondern meist ein Gemisch isomerer Substanzen bezeichnet.

Ein Kresol ist zuerst von Städeler [2]) im Kuhharn nachgewiesen worden; später haben Williamson und Fairlie [3]) Kresole auch im Steinkohlentheer aufgefunden. Duclos, [4]) dessen Beobachtungen

[1]) Diese Berichte X, 1576.
[2]) Ann. Chem. Pharm. LXXVII, 17.
[3]) Ibid. XCII, 319.
[4]) Ibid. CIX. 186, London Roy. Soc. Proc. VII, 148.

von Marasse[1]) und anderen Chemikern bestätigt worden sind, hat gezeigt, dass Kresole im Buchenholztheer ebenfalls vorkommen.

Künstlich sind Kresole zuerst von Griess[2]) durch Kochen des salpetersauren Diazotoluols mit Wasser, und von Wurtz[3]) durch Schmelzen von toluolsulfosaurem Kalium mit Kaliumhydrat dargestellt worden.

Nachdem auch Körner[4]) Kresole nach der Griess'schen Methode aus Toluidin, und durch Einwirkung von Jodmethyl auf Monobromanethol u. s. f. erhalten hatte, sind die drei jetzt bekannten, mit einander isomeren Verbindungen zuerst von Engelhardt und Latschinoff[5]) eingehend untersucht worden. Die beiden zuletzt genannten Forscher haben Ortho- und Parakresol nach den von Griess und Wurtz angegebenen Methoden bereitet, aber nur das Parakresol in völlig reinem Zustande erhalten. Sie haben ferner die Darstellung von reinem Metakresol durch Erhitzen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid kennen gelehrt. Die nämliche Verbindung ist später von Oppenheim und Pfaff[6]) durch Kohlensäureabspaltung aus der Oxyuvitinsäure in grösserer Menge erhalten worden.

Das Orthokresol hat zuerst Kekulé[7]) sowohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluidin, als auch durch Erhitzen des mit Thymol isomeren Carvacrols (Cymophenols) mit Phosphorsäureanhydrid rein dargestellt.

Barth[8]) endlich hat gezeigt, dass bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat das Parakresol in Paroxybenzoësäure, das Metakresol in Metoxybenzoësäure und das Orthokresol in Salicylsäure übergeht.

Das Para- und Orthokresol stellt man am besten aus Para- und Orthotoluidin nach dem von V. Meyer und Ambühl[9]) modificirten Griess'schen Verfahren, durch Erhitzen wässeriger Lösungen der schwefelsauren Toluidine mit Kaliumnitrit, dar; das Metakresol wird zweckmässig auf dem von Engelhardt und Latschinoff angegebenen Wege aus Thymol bereitet.

Parakresol.

15 Theile reines bei 45° schmelzendes Paratoluidin werden mit ca. 500 Theilen Wasser, denen man zuvor 15 Theile concentrirter Schwefelsäure von 1.8 Vol.-Gewicht hinzugefügt hat, und mit einer

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLII, 59.
[2]) Jahresberichte 1866, 458.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 121.
[4]) Zeitschrift f. Chem. 1868, 326.
[5]) Ibid. 1869, 618.
[6]) Diese Berichte VII, 984 und VIII, 884.
[7]) Diese Berichte VII, 1006.
[8]) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 356.
[9]) Diese Berichte VIII, 1074.

wässerigen Lösung von 12 oder mehr Theilen Kaliumnitrit (je nach dem Reingehalt des letzteren Salzes) in einen geräumigen Kolben gebracht, welchen das Gemisch etwa bis zur Hälfte anfüllt. Man erwärmt das Ganze allmählich durch Einleiten von Wasserdampf und destillirt das gebildete Kresol im Dampfstrom ab. Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt, um das vorhandene Kresol zu lösen, und danach filtrirt. Das klare Filtrat schüttelt man, nach dem Ansäuren, mit Aether aus und destillirt das bei dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Kresol im Kohlensäurestrome. Man gewinnt so ein hellgelb gefärbtes, genau bei 198—199° siedendes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 36—37°.

Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. vom Gewichte des angewandten Paratoluidins.

Orthokresol.

Dasselbe wird genau ebenso aus reinem Orthotoluidin dargestellt; man erhält in diesem Falle ebenfalls 70—75 pCt. Ausbeute.

Das von uns bereitete Orthokresol siedete genau bei 188° und erstarrte bei dem Abkühlen zu einer nahezu weissen Krystallmasse. Die abgepressten Krystalle schmolzen bei 30°. Obschon das Orthotoluidin jetzt von der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum fast vollständig frei von Paratoluidin in den Handel gebracht wird, so haben wir das käufliche Präparat doch immer noch dem von Rosenstiehl angegebenen Reinigungsverfahren, welches auf der Unlöslichkeit des sauren oxalsauren Paratoluidins in Aether beruht, unterworfen, um daraus ein absolut reines Orthokresol zu gewinnen. Zu dem Ende wurden je 100 Gr. des käuflichen flüssigen Toluidins mit einer ätherischen Lösung von 4—6 Gr. Oxalsäure geschüttelt. Aus der von dem ausgeschiedenen Niederschlage durch Filtriren und Abpressen getrennten Flüssigkeit wurde nach dem Abdestilliren des Aethers ein Toluidin gewonnen, welches bei 197° siedete und dessen Acetylderivat genau bei 106° schmolz. Das so gereinigte Orthotoluidin wurde zu den obigen Versuchen benutzt.

Metakresol.

Das Thymol wird bei dem Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Propylen und Kresyläther der Phosphorsäure zerlegt. Die letzteren sind sehr beständige Verbindungen und nicht durch blosses Erhitzen mit Alkalilauge, sondern nur durch Schmelzen mit Kaliumhydrat vollständig zu verseifen.

Bei unseren Versuchen haben wir je 100 Gr. Thymol in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben mit 35 Gr. Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Das letztere löst sich allmählich in dem geschmol-

zenen Thymol auf, die Reaction geht nur langsam von Statten und erst nach 10—12 stündigem Erhitzen hört die Entwickelung von Propylengas vollständig auf. Man leitet dasselbe zweckmässig in Brom, um Dibrompropylen als Nebenproduct zu gewinnen. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die braungelbe, syrupdicke Masse in 115—120 Gr. geschmolzenen Kalihydrats eingetragen. Man erhält das Ganze unter Umrühren 5—10 Minuten im Schmelzen. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Aether ausgeschüttelt, um unzersetzten phosphorsauren Kresyläther und andere Verunreinigungen zu entfernen Das durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällte Kresol nimmt man in Aether auf, destillirt den letzteren auf dem Dampfbade ab und reinigt das dabei zurückbleibende Metakresol durch Uebersieden im Kohlensäurestrome. Man gewinnt so ein wasserhelles, nach Phenol riechendes Liquidum, welches zwischen 200—204° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Wässerige Lösungen des Metakresols werden, wie die aller Kresole, durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Metakresol von den phosphorsauren Kresyläthern, aus denen es entstanden ist und welche denselben beigemischt sind, wenn man das Schmelzen mit Kaliumhydrat nicht lange genug fortgesetzt hat. Sind letztere in irgend wie erheblicher Menge in dem Kresol noch vorhanden, so giebt die wässerige Lösung desselben mit Eisenchlorid nicht die soeben erwähnte Reaction, sondern man bekommt dabei einen schmutzigen, grauweissen Niederschlag.

Die Ausbeuten an Metakresol betrugen gewöhnlich 34 pCt. vom Gewichte des angewandten Thymols.

Darstellung der Oxytoluylaldehyde aus den Kresolen.

Bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Phenole sind wir stets in gleicher Weise verfahren: 20 Th. Kresol wurden mit einer Lösung von ca. 50 Th. Natriumhydrat in 150 Th. Wasser unter allmählichem Zusatz von 30—40 Theilen Chloroform 3—4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Statt des Natriumhydrats haben wir häufig auch die äquivalente Menge Kaliumhydrat angewandt, ohne dass das Resultat dadurch geändert worden wäre. Man ersieht aus den obigen Zahlen, dass wir etwa 1½ mal soviel Alkalihydrat und 2 mal soviel Chloroform angewendet haben, als die Gleichung:

$$C_7H_8O + 4NaHO + CHCl_3 = C_7H_6(NaO)(COH) + 3NaCl + 3H_2O$$

verlangt. Während des Digerirens färbt sich die Flüssigkeit zuerst rosenroth, später kirschroth. Zuweilen blieb die Farbenveränderung ganz aus; wir haben die Ursache davon jedoch nicht ermitteln können.

Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung angesäuert und im Dampfstrome destillirt. Es geht dabei mit dem nicht angegriffenen Kresol ein der salicyligen Säure homologer Aldehyd in das Destillat über. Die zurückbleibende Lösung wird noch warm von dem ausgeschiedenen Harze (einer resolsäureartigen Verbindung) abfiltrirt; bei dem Erkalten des Filtrats krystallisirt, wenn man von dem Ortho- und Metakresol ausgegangen ist, ein Homologon des Paroxybenzaldehydes; aus dem Parakresol entsteht eine derartige Verbindung nicht.

Der von C. Reimer und dem einen von uns aus den Resultaten früherer Untersuchungen gezogene Schluss, dass bei der Chloroformreaction die Aldehydgruppen immer nur in die Ortho- und Parastellung zum Phenolhydroxyl treten, steht mit der Bildung nur eines Oxytoluylaldehydes aus dem Parakresol im Einklang und wird dadurch von Neuem bestätigt.

Die von dem ausgeschiedenen Homoparoxybenzaldehyd abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Gewinnung der letzten Antheile dieses Körpers mit Aether ausgeschüttelt. Da der Aether stets eine etwas verunreinigte Verbindung aufnimmt, behandelt man die ätherische Lösung zweckmässig sofort mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, in welche reiner Homoparoxybenzaldehyd übergeht.

Die beiden aus dem Ortho- und Metakresol entstehenden Homoparoxybenzaldehyde geben, wie der Paroxybenzaldehyd selbst, mit Natriumbisulfit leicht lösliche Doppelverbindungen.

Die drei aus den verschiedenen Kresolen gebildeten Homosalicylaldehyde gehen dagegen, wie der Salicylaldehyd mit saurem, schwefligsaurem Natrium schwer lösliche Doppelverbindungen ein. Um den Homosalicylaldehyd von dem gleichzeitig überdestillirten Kresol zu trennen, nimmt man beide in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit saurem, schwefligsaurem Natrium aus. Eine sich dabei etwa ausscheidende Doppelverbindung ist nur äusserst schwierig von anhaftendem Kresol zu befreien. Man wendet daher zweckmässig, um eine Krystallausscheidung zu vermeiden, verdünnte Lösungen von Natriumbisulfit an, wenn es sich um die Reindarstellung von Homosalicylaldehyden handelt.

Aus den Lösungen, in welchen die Natriumbisulfitdoppelverbindungen der Aldehyde enthalten sind, werden die letzteren durch verdünnte Schwefelsäure und Durchleiten eines Dampfstromes in Freiheit gesetzt. Die Homosalicylaldehyde gehen dabei natürlich theilweise in das Destillat über; die Homoparoxybenzaldehyde dagegen verflüchtigen sich nicht.

Man gewinnt bei Befolgung der beschriebenen Methode ca. 20 pCt. Homosalicylaldehyd und 8—10 pCt. Homoparoxybenzaldehyd vom Gewichte des angewandten Ortho- resp. Metakresols; aus dem

Parakresol erhält man fast 25 pCt. seines Gewichtes an Homosalicylaldehyd.

Es empfiehlt sich, in allen Fällen mit nicht zu grossen Mengen von Kresol zu arbeiten; wir haben zu einer Operation gewöhnlich nur 20—25 Gr. Kresol verwandt.

Wir bezeichnen die aus den verschiedenen Kresolen dargestellten Homosalicylaldehyde je nach ihrer Abstammung als Ortho-, Meta- und Para-Homosalicylaldehyd und nennen die beiden Homoparoxybenzaldehyde nach demselben Princip Ortho- und Metahomoparoxybenzaldehyd.

Oxytoluylaldehyde aus dem Orthokresol.

Aus dem Orthokresol bilden sich, wie aus dem Phenol, zwei isomere Oxytoluylaldehyde.

Orthohomosalicylaldehyd

$$C_8 H_8 O_2 = C_6 H_3 (O H) (\overset{o}{C} H_3) C \overset{o}{O} H.$$

Der Orthohomosalicylaldehyd ist ein bei 208—209° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 17°.

Die davon gemachten Verbrennungen ergaben das folgende Resultat:

	Theorie		Versuch	
C_8	96 pCt.	70.59 pCt.	70.45 pCt.	70.42 pCt.
H_8	8 -	5.88 -	5.81 -	6.09 -
O_2	32 -	23.53 -	—	—
	136 pCt.	100.00 pCt.		

Orthohomoparoxybenzaldehyd

$$C_8 H_8 O_2 = C_6 H_3 (O H) (C \overset{o}{H}_3) C \overset{p}{O} H.$$

Der Orthohomoparoxybenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in langen, schief zugespitzten, meist federartigen Prismen, von denen häufig zwei, ähnlich wie Gypskrystalle, unter einem stumpfen Winkel zu schwalbenschwanzförmigen Zwillingen verwachsen sind. Die Krystalle schmelzen bei 115° zu einem Oele, welches bei 108° wieder erstarrt. Die frisch umkrystallisirte Verbindung ist fast weiss, nimmt jedoch leicht eine gelbe Farbe an.

Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	70.59 pCt.	70.01 pCt.	70.78 pCt.
H	5.88 -	6.15 -	6.16 -

Oxytoluylaldehyde aus Metakresol.

Auch aus dem Metakresol werden zwei isomere Oxytoluylaldehyde erhalten:

Metahomosalicylaldehyd

$$C_8 H_8 O_2 = C_6 H_3 (O H) (C \overset{m}{H}_3) C \overset{o}{O} H.$$

Der Metahomosalicylaldehyd bildet ein farbloses Oel, welches bei 222—223° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 54°. Auffallend ist, dass das bei der angegebenen Temperatur siedende Oel selbst bei monatelangem Stehen nicht vollständig krystallisirt. Die Möglichkeit ist daher nicht absolut ausgeschlossen, dass darin neben dem bei 54° schmelzenden Körper noch ein zweiter, ebenfalls vom Metakresol abzuleitender Homosalicylaldehyd in geringer Menge vorhanden ist. Die Bildung einer durchaus einheitlichen Homosalicylsäure beim Schmelzen des Oeles mit Kaliumhydrat spricht allerdings vorläufig gegen diese Annahme.

Bei der Elementaranalyse der Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59 pCt.	70.55 pCt.
H	5.88 -	6.18 -

Metahomoparoxybenzaldehyd

$$C_8 H_8 O_2 = C_6 H_3 (O H) (C \overset{m}{H}_3) C \overset{p}{O} H.$$

Der Metahomoparoxybenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in dauernd weiss bleibenden, flachen, tafelförmigen Blättchen, welche bei 110° schmelzen. Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Verbindung liegt bei 101°.

Die davon gemachte Verbrennung lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59 pCt.	70.36 pCt.
H	5.88 -	6.10 -

Oxytoluylaldehyd aus Parakresol.

Das Parakresol liefert, wie schon bemerkt, nur einen Oxytoluylaldehyd.

Parahomosalicylaldehyd

$$C_8 H_8 O_2 = C_6 H_3 (O H) (C \overset{p}{H}_3) C \overset{o}{O} H.$$

Der Parahomosalicylaldehyd wird als ein hellgelbes Oel erhalten, welches, sobald die Temperatur auf ca. 40° sinkt, zu prismatischen Krystallen erstrarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

wird die Verbindung in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, unter denen sich bei der mikroskopischen Prüfung sechsseitige Tafeln erkennen lassen. Der Körper schmilzt bei 56° und siedet bei 217—218°.

Die Elementaranalyse ergab das folgende Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59 pCt.	70.38 pCt.
H	5.88 -	6.15 -

Weitere Eigenschaften und Verhalten der drei isomeren Homosalicylaldehyde.

Die drei isomeren Homosalicylaldehyde zeigen die folgenden Unterschiede der Schmelz- und Siedepunkte:

	Schmpkt.	Sdpkt.
Orthohomosalicylaldehyd . . .	17°	208—209°
Metahomosalicylaldehyd . . .	54	222—223
Parahomosalicylaldehyd . . .	56	217—218.

Die Homosalicylaldehyde lösen sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt der Orthoaldehyd eine bläuliche, der Metaaldehyd eine violette und der Paraaldehyd eine tiefblaue Reaction. Der Geruch der drei Homosalicylaldehyde ist dem des Salicylaldehyds ähnlich, erinnert jedoch gleichzeitig an den Geruch des Bittermandelöls. Dies ist namentlich bei dem Metahomosalicylaldehyd der Fall. Der Orthoaldehyd riecht angenehm, der Paraldehyd streng und beinah widerwärtig.

Von Ammoniak und kaustischen Alkalien werden die Homosalicylaldehyde, wie die salicylige Säure, tiefgelb gefärbt; die gebildeten Ammoniaksalze sind in überschüssigem Ammoniak nur wenig löslich. Aus alkoholischen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösungen der drei Homosalicylaldehyde fällen Bleiacet und Silbernitrat weisse Niederschläge, Kupfersulfat bringt darin grüne Fällungen hervor, welche von überschüssigem Ammoniak nicht gelöst werden.

Weitere Eigenschaften und Verhalten der beiden isomeren Homoparoxybenzaldehyde.

Die beiden Homoparoxybenzaldehyde unterscheiden sich in ihren Schmelz- und Erstarrungspunkten wie folgt:

	Schmpkt.	Erstpkt.
Orthohomoparoxybenzaldehyd . .	115°	108°
Metahomoparoxybenzaldehyd . . .	110	101.

Mit Eisenchlorid giebt Orthohomoparoxybenzaldehyd eine blauviolette, Metahomoparoxybenzaldehyd eine hellrosarothe Reaction.

Die beiden Homoparoxybenzaldehyde lösen sich unschwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chlo-

roform. Von Alkalien und Ammoniak werden sie leicht aufgenommen; die dabei entstehenden Lösungen sind farblos. In wässerigen oder alkoholischen Lösungen der beiden Homoparoxybenzaldehyde, welche man mit wenig Ammoniak versetzt hat, werden durch Silbernitrat und Bleiacetat weisse Niederschläge erzeugt. Auf Zusatz von Kupfersulfat scheiden sich blaue Kupfersalze ab, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösen.

Von den Homosalicylaldehyden unterscheiden sich die Homoparoxybenzaldehyde, ausser durch die mehrfach erwähnte Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen, durch geringere Löslichkeit in Chloroform, durch leichte Löslichkeit in Ammoniak, durch ihre farblosen Ammoniaksalzlösungen und durch die leichte Löslichkeit ihrer Kupfersalze in überschüssigem Ammoniak.

Oxytoluylsäuren aus den drei isomeren Kresolen.

Aus reinem Para- und Metakresol sind zuerst von Engelhardt und Latschinoff[1]) reine Oxytoluylsäuren mittelst der von Kolbe und Lautemann aufgefundenen Reaction dargestellt worden; die aus der ersteren Verbindung gewonnene Säure, welche E. und L. α-Kresotinsäure nennen, schmolz bei 147—150°; die aus der letzteren Verbindung erhaltene, γ-Kresotinsäure genannte Säure, schmolz bei 168—173°.

Die von E. und L. aus unreinem Orthokresol dargestellte, als β-Kresotinsäure bezeichnete Säure ist, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, kein chemisches Individuum. Kekulé[2]) hat gezeigt, dass das reine Orthokresol bei Einwirkung von Kohlensäure und Natrium in eine bei 161° schmelzende Kresotinsäure umgewandelt wird. Ihle[3]) endlich hat nachgewiesen, dass bei Anwendung der von Kolbe modificirten Kolbe- und Lautemann'schen Methode aus Ortho- und Parakresol die nämlichen Kresotinsäuren entstehen, welche die oben genannten Forscher mit Hülfe des alten Verfahrens aus diesen Verbindungen schon früher dargestellt hatten.

Die obigen Kresotinsäuren entstehen aus den drei isomeren Kresolen genau in derselben Weise, wie Salicylsäure aus Phenol, ihre Eigenschaften sind denen der Salicylsäure äusserst ähnlich. Da die drei isomeren Kresotinsäuren als im Benzolkern methylirte Salicylsäuren (Homosalicylsäuren) aufgefasst werden können, durfte man erwarten, dass die von uns dargestellten Homosalicylaldehyde bei der Oxydation in diese Säuren übergehen würden. Diese Voraussetzung ist durch den Versuch bestätigt worden.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869, 622.
[2]) Diese Berichte VII, 1006.
[3]) Journ. pract. Chemie XIV, 456.

Oxytoluylsäuren, welche den im Vorstehenden beschriebenen beiden Homoparoxybenzaldehyden entsprechen, sind bis jetzt aus den Kresolen nicht dargestellt worden. Versuche von Ihle, durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Kaliumsalze der Kresole und durch Erhitzen von neutralen kresotinsauren Kalisalzen, Isomere der Kresotinsäuren zu gewinnen, haben zu keinem Resultat geführt, als Ihle von dem Parakresol ausging, und kein bestimmtes Ergebniss geliefert, als er Orthokresotinsäure anwandte. Bei der Oxydation der beiden Homoparoxybenzaldehyde entstehen jedoch zwei bis jetzt noch nicht bekannte Oxytoluylsäuren, welche wir als Homoparoxybenzoësäuren bezeichnen.

Die beschriebenen Oxytoluylaldehyde sind sämmtlich durch Oxydation in wässeriger Lösung nur äusserst schwierig in die zugehörigen Säuren überzuführen. Tagelanges Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd liefert noch das beste Resultat. Leichter lassen sich, wie ein mit dem Acetparahomosalicylaldehyd angestellter Versuch gezeigt hat, die Acetylderivate der Oxytoluylaldehyde in acetylirte Oxytoluylsäuren umwandeln, wenn man Chamäleonlösung bei Gegenwart von Essigsäure darauf einwirken lässt. Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd zeigen bekanntlich das gleiche Verhalten.

Am einfachsten und schnellsten werden die Oxytoluylaldehyde zu Oxytoluylsäuren oxydirt, wenn man sie in schmelzendes Kaliumhydrat einträgt, welchem man etwas Wasser hinzugesetzt hat, damit die Temperatur nicht zu hoch steige. Man setzt das Schmelzen nur wenige Minuten fort, löst die Schmelze in Wasser und fällt die gebildeten Säuren aus der concentrirten Lösung mit Salzsäure. Dieselben werden durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht im reinen Zustande gewonnen.

Oxytoluylsäuren aus Orthokresol.

Orthohomosalicylsäure

$$C_8 H_8 O_3 = C_6 H_3 (OH) (\overset{o}{C}H_3) \overset{o}{C}OOH.$$

Der Orthohomosalicylaldehyd geht beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Orthohomosalicylsäure über, welche bei 159—160° schmilzt und mit der bisher als β-Kresotinsäure bezeichneten Verbindung identisch ist.

Die von der reinen Verbindung gemachte Verbrennung führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie	Versuch
C_8	96	63.16 pCt.	63.36 pCt.
H_8	8	5.26 -	5.45 -
O_3	48	31.58 -	—
	152	100.00 pCt.	

Orthohomoparoxybenzoësäure

$$C_8H_8O_3 = C_6H_3(OH)(\overset{o}{C}H_3)\overset{p}{C}OOH.$$

Die dem Orthohomoparoxybenzaldehyd entsprechende Orthomoparoxybenzoësäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist schwach fleischroth gefärbten Nadeln, welche ½ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Säure löst sich sehr wenig in kaltem Chloroform, etwas mehr in siedendem Chloroform, sowie in kaltem Wasser, und leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.

Wässerige Lösungen der Verbindung werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die Säure verliert das Krystallwasser vollständig, wenn man sie einige Zeit auf 100° erhitzt; die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz schmilzt bei 172—173°.

Zwei Krystallwasserbestimmungen lieferten die folgenden Resultate:

	Berechnet für $C_8H_8O_3 + \frac{1}{2}aq$	Gefunden I.	Gefunden II.
aq	5.59 pCt.	5.62	5.74 pCt.

Bei der Elementaranalyse der lufttrockenen Verbindung wurden die nachstehenden Zahlen erhalten:

		Theorie	Versuch
C_8	96	59.63 pCt.	59.37 pCt.
H_9	9	5.59 -	5.78 -
$O_3\frac{1}{2}$	56	34.78 -	—
	161	100.00 pCt.	

Die von der bei 100° getrockneten Substanz gemachte Verbrennung führte zu folgenden Werthen:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	63.01 pCt.
H	5.26 -	5.63 -

Oxytoluylsäuren aus Metakresol.

Metahomosalicylsäure

$$C_8H_8O_3 = C_6H_3(OH)(\overset{m}{C}H_3)\overset{o}{C}OOH.$$

Aus dem Metahomosalicylaldehyd wird bei der Oxydation die bei 173° schmelzende γ-Kresotinsäure erhalten, welche wir nunmehr als Metahomosalicylsäure bezeichnen. Die Reinheit der Verbindung wurde durch die Analyse controlirt; es haben sich dabei die folgenden Zahlen ergeben:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	62.86 pCt.
H	5.26 -	5.48 -

Metahomoparoxybenzoësäure

$$C_8H_8O_3 = C_6H_3(OH)(\overset{m}{C}H_3)\overset{p}{C}OOH.$$

Die aus dem Metahomoparoxybenzaldehyd entstehende Metahomoparoxybenzoësäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln, welche, wie die Krystalle der Orthohomoparoxybenzoësäure, $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Dasselbe ist durch Trocknen der Säure bei 100° vollständig auszutreiben. Wässerige Lösungen der Metahomoparoxybenzoësäure geben mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Die getrocknete Verbindung schmilzt bei 177—178°.

Bei einer Krystallwasserbestimmung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_6H_8O_3 + \frac{1}{2}aq$	Gefunden
aq	5.59 pCt.	5.94 pCt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte das nachstehende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	63.30 pCt.
H	5.26 -	5.39 -

Oxytoluylsäure aus Parakresol.

Parahomosalicylsäure

$$C_8H_8O_3 = C_6H_3(OH)(\overset{p}{C}H_3)\overset{o}{C}OOH.$$

Dem Parahomosalicylaldehyd entspricht die bisher α-Kresotinsäure genannte Säure, welche wir als Parahomosalicylsäure bezeichnen.

Bei der Elementaranalyse der von uns dargestellten Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	62.74 pCt.
H	5.26 -	5.70 -

Weitere Eigenschaften und Verhalten der drei isomeren Homosalicylsäuren.

Die drei isomeren Homosalicylsäuren unterscheiden sich voneinander vornehmlich durch ihre Schmelzpunkte; es schmilzt

Orthohomosalicylsäure bei 159—160°
Metahomosalicylsäure - 173°
Parahomosalicylsäure - 151° [1]).

Im Uebrigen sind die obigen drei Säuren einander äusserst ähnlich, sie alle lösen sich nur sehr schwierig in kaltem Wasser, etwas

[1]) Der Schmelzpunkt der ganz reinen Parahomosalicylsäure ist von uns etwas abweichend von der Angabe Ihles (bei 148°) bei Präparaten von verschiedener Darstellung stets bei 151° beobachtet worden.

leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiren sie in blendend weissen Nadeln, welche von den Krystallen der Salicylsäure im äusseren Aussehen nicht zu unterscheiden sind. Mit Eisenchlorid geben sie die bekannte Salicylsäurereaction. In genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen der drei Homosalicylsäuren bringt Bariumchlorid keinen Niederschlag hervor. Erst nach Zusatz von Ammoniak scheiden sich beim Erwärmen basische Salze aus. Die unter gleichen Umständen hergestellten basischen Calciumsalze fallen erst nach längerem Stehen nieder. Setzt man zu den neutralen Ammoniaksalzlösungen Kupfersulfat, so scheiden sich gelbgrüne, krystallinische, neutrale Kupfersalze aus. Dieselben lösen sich in viel heissem Wasser. Wenig Ammoniak fällt aus diesen Lösungen amorphe, basische Kupfersalze, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe lösen. Durch Silbernitrat werden aus den neutralen Ammoniaksalzlösungen weisse, in Wasser sehr schwierig, in Ammoniak leicht lösliche Silbersalze niedergeschlagen; auch Bleiacetat erzeugt in den obigen Lösungen weisse Fällungen, welche in Essigsäure leicht löslich sind.

Das beschriebene Verhalten der drei isomeren Säuren ist fast genau das der Salicylsäure; die Auffassung der obigen Säuren als Homosalicylsäuren erscheint dadurch umsomehr gerechtfertigt.

Weitere Eigenschaften und Verhalten der beiden Homoparoxybenzoësäuren.

Die Schmelzpunkte der beiden Homoparoxybenzoësäuren weichen voneinander ab; es schmilzt nämlich

Orthohomoparoxybenzoësäure bei 172—173°
Metahomoparoxybenzoësäure - 177—178°.

In allen übrigen Eigenschaften sind beide Säuren kaum von einander zu unterscheiden. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser und noch weniger in Chloroform, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid geben die beiden Homoparoxybenzoësäuren, wie schon erwähnt, keine charakteristischen Farbenreactionen. Die neutralen Barium- und Calciumsalze der obigen Säuren sind leicht löslich. Aus Lösungen derselben werden durch überschüssiges Ammoniak keine basischen Salze gefällt. Versetzt man Lösungen von neutralen homoparoxybenzoësauren Ammoniaksalzen mit Kupfersulfat, so erhält man blaugrüne Niederschläge, welche in Wasser schwieriger löslich als die neutralen homosalicylsauren Kupfersalze sind. Fügt man zu den obigen Ammoniaksalzlösungen wenig Ammoniak und dann Kupfersulfat, so werden basische Kupfersalze gefällt, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösen. Auf Zu-

satz von Silbernitrat zu genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen der Homoparoxybenzoësäuren scheiden sich weisse neutrale Silbersalze aus, welche sich in heissem Wasser weit leichter als die homosalicylsauren Silbersalze lösen. Bleiacetat fällt aus neutralen und noch leichter aus ammoniakalichen Lösungen der Homoparoxybenzoësäuren weisse Niederschläge.

Durch die beschriebenen Eigenschaften unterscheiden sich die Homoparoxybenzoësäuren scharf von den Homosalicylsäuren; die geringe Löslichkeit der ersteren in Chloroform gestattet beide Säuregruppen annähernd von einander zu trennen, wenn sie bei irgend einer Reaction zusammen entstehen [1]). Es braucht kaum auf die grosse Aehnlichkeit des im Vorstehenden erläuterten Verhaltens der beiden Homoparoxybenzoësäuren mit dem Verhalten der Paroxybenzoësäure noch hingewiesen zu werden.

Die Chloroformreaction kann man auch anwenden, um zu prüfen, ob man es mit einem einheitlich zusammengesetzten Kresol zu thun hat, da andere als die beschriebenen Erscheinungen auftreten, wenn man mit Kresolgemischen arbeitet. Die geringste Verunreinigung des Parakresols mit Orthokresol oder auch des Paratoluidins, von welchem man ausgeht, mit Orthotoluidin giebt sich z. B. durch die leicht nachweisbare Bildung einer kleinen Menge des bei 115° schmelzenden Orthohomoparoxybenzaldehyds zu erkennen.

War das Orthokresol mit einer kleinen Menge Parakresol verunreinigt, so ersieht man dies allerdings nicht alsbald aus den Eigenschaften des gebildeten Homosalicylaldehyds. Wenn man denselben aber mit Kaliumhydrat schmilzt, so erhält man nicht nur die dem Orthohomosalicylaldehyd entsprechende, bei 159° schmelzende Orthohomosalicylsäure, sondern ausserdem ein merkwürdiger Weise trotz wiederholten Umkrystallisirens constant bei 115—118° schmelzendes Homosalicylsäuregemisch, welches man leicht auch darstellen kann, wenn man der Orthohomosalicylsäure bei dem Umkrystallisiren eine geeignete Menge von Parahomosalicylsäure hinzufügt. Es verdient erwähnt zu werden, dass das Gemisch in heissem Wasser weit leichter löslich ist, als jede der beiden Säuren, aus denen es besteht, für sich allein. Dieses Gemisch haben Engelhardt und Latschinoff [2]) früher als β-Kresotinsäure angesprochen und die Bildung desselben aus Steinkohlentheerkresol hat Ihle [3]) zu der falschen Annahme einer vierten Kresotinsäure geführt.

---

[1]) Herr Schall hat auf meine Veranlassung im hiesigen Universitäts-Laboratorium die verschiedenen Kresole der Chlorkohlenstoffreaction unterworfen und sich des oben erwähnten Verhaltens mit Vortheil bei der Trennung der aus dem Ortho- und Metakresol gleichzeitig gebildeten Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësäuren bedient. Ferd. Tiemann.

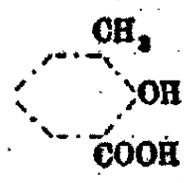
[2]) Zeitschrift f. Chemie 1868, 623.

[3]) Journ. pr. Chemie XIV, 463.

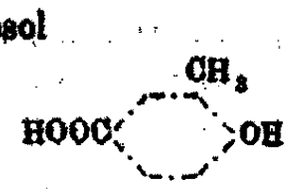
Die Zusammensetzung der von uns dargestellten fünf isomeren Oxytoluylsäuren lässt sich im Sinne der Kekulé'schen Theorie durch die folgenden Formeln wiedergeben:

Oxytoluylsäuren

a. aus Orthokresol

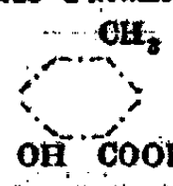


Orthohomosalicylsäure



Orthohomoparoxybenzoësäure

b. aus Parakresol



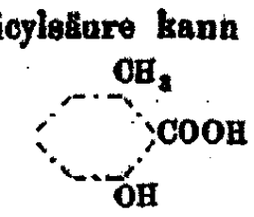
Parahomosalicylsäure

c. aus Metakresol

Metahomosalicylsäure

Metahomoparoxybenzoësäure

Für die Metahomosalicylsäure kann allerdings auch die Formel:



noch in Frage kommen; dieselbe erscheint vorläufig unwahrscheinlich, da es Jacobsen[1]) neuerdings gelungen ist, die Metahomosalicylsäure in die von Burkhardt[2]) dargestellte Oxyterephtalsäure überzuführen. Eine weitere Begründung der obigen Formel ist jedoch wünschenswerth, da Jacobsen diese Umwandlung bisher nur durch längeres Schmelzen mit Kaliumhydrat bewirkt hat, bei welchem Processe bekanntlich moleculare Umlagerungen nicht vollständig ausgeschlossen sind[3]).

Man ersieht aus der obigen Zusammenstellung alsbald, dass dabei die Homometoxybenzoësäuren, d. h. also die im Benzolkern methylirten

[1]) Diese Berichte XI, 881 und 572.

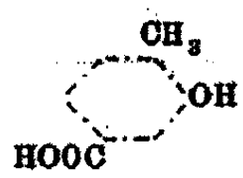
[2]) Ebendaselbst X, 144 u. 1278.

[3]) Um die Richtigkeit der obigen Formeln von Neuem zu controliren, beschäftigt sich Hr. Schall seit einiger Zeit mit einer Arbeit, welche darauf abzielt, die obigen fünf isomeren Oxytoluylsäuren möglichst unter Vermeidung von Kalischmelzen in Oxyphtalsäuren umzuwandeln. Es müssen dabei die nämlichen Oxyphtalsäuren gebildet werden, welche bei der Oxydation der im hiesigen Laboratorium aus den drei isomeren Oxybenzoësäuren dargestellten Aldehydooxybenzoësäuren entstehen. Ferd. Tiemann.

Metoxybenzoësäuren, fehlen, von denen vier (2 Derivate des Orthokresols, 1 Derivat des Metakresols und 1 Derivat des Parakresols) durch die Theorie angezeigt werden und deren zugehörige Aldehyde, wie schon bemerkt, mittelst der Chloroformreaction aus den Kresolen nicht dargestellt werden können.

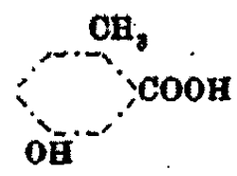
Eine dieser Homometoxybenzoësäuren ist allem Anschein nach die von Flesch[1]) aus Campherthiocymol dargestellte, bei 202—203° schmelzende Oxytoluylsäure.

Es kommt derselben, da sie von einem bei der Oxydation in Terephtalsäure übergehenden Cymol abstammt, voraussichtlich die folgende Formel:



zu; sie würde danach als ein Abkömmling des Orthokresols aufzufassen sein. Fittica[2]) will aus dem Cymol (dem Parapropylmethylbenzol) eine zweite Oxytoluylsäure dargestellt haben, welche der Beschreibung nach von den nunmehr bekannten Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësäuren verschieden ist. Jacobsen[3]) hat vor kurzer Zeit darauf hingewiesen, dass die Bildung einer derartigen Verbindung in dem vorliegenden Falle durchaus unwahrscheinlich sei, und die Existenz der Fittica'schen Säure ist in der That durch die in diesem Hefte abgedruckte Untersuchung der HHrn. E. v. Gerichten und W. Rössler noch mehr in Frage gestellt worden.

Jacobsen[5]) hat neuerdings aus dem Orthoxylenol eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure dargestellt, deren wässerige Lösungen durch Eisenchlorid violett gefärbt werden und welche der genannte Forscher als eine Homometoxybenzoësäure anspricht, indem er für dieselbe die Formel:



aufstellt. Die Metoxybenzoësäure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, und nach den bei dem Studium der Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësäuren gemachten Erfahrungen ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass die Eigenschaften der Metoxybenzoësäure durch Austausch eines im Benzolkern derselben vorhandenen Wasserstoffatomes gegen Methyl in der soeben angedeuteten Weise verändert werden. Nach den von dem einen von uns gemachten Erfahrungen geben von

[1]) Diese Berichte VI, 641.
[2]) Ebendaselbst VII, 927.
[3]) Ebendaselbst XI, 573.
[4]) Ebendaselbst XI, 381 u. 574.

den Phenolcarbonsäuren nur diejenigen die fragliche Reaction, welche als Derivate der Salicylsäure aufzufassen sind. Die obige Säure bedarf demnach der weiteren Bestätigung.

Zusammensetzung des Steinkohlentheerkresols.

Aus dem Steinkohlentheerkresol sind Derivate von allen drei isomeren Kresolen dargestellt worden. Kolbe und Lautemann [1]) haben daraus die Parahomosalicylsäure erhalten. Biedermann und Pike [2]) haben, von demselben Material ausgehend, später auf dem gleichen Wege Metahomosalicylsäure gewonnen, und Southworth [3]) hat nachgewiesen, dass ein von Borgmann [4]) aus dem Steinkohlentheerkresol dargestelltes Trichlortoluhydrochinon ein Abkömmling des Orthokresols ist. Aus diesen Resultaten ergiebt sich ungezwungen, dass alle drei isomere Kresole in dem Steinkohlentheerkresol vorkommen und dass darin bald das eine, bald das andere überwiegt. Mit dieser Folgerung stehen auch die Resultate der von Ihle [5]) ausgeführten Untersuchung im Einklang, welcher Forscher mittelst der Kohlensäurereaction aus dem rohen Kresol Metahomosalicylsäure und, wie wir bereits erwähnt haben, ein Gemisch aus Ortho- und Parahomosalicylsäure erhalten hat. Bei dieser Gelegenheit unterlassen wir nicht zu bemerken, dass auch Gemische aus Para- und Metakresol, sowie aus Meta- und Orthokresol u. s. f. bei niedriger Temperatur als die Säuren, aus denen sie bestehen, schmelzen; der Schmelzpunkt sinkt aber in diesen Fällen nicht so tief und bleibt bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht so constant, wie bei dem Gemisch aus Parakresol und Orthokresol.

Auch aus den, von uns mit dem zwischen 198—203° siedenden Steinkohlentheerkresol angestellten Versuchen ergiebt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass dasselbe ein Gemisch von allen drei Kresolen ist. Das daraus mittelst der Chloroformreaction dargestellte Gemisch von Homosalicylaldehyden siedete zum grössten Theil zwischen 215—220° und erstarrte in einer Kältemischung nicht. Die Eisenchloridreaction desselben war der des Orthohomosalicylaldehyds am ähnlichsten, sein Geruch stimmte am meisten mit dem des Metahomosalicylaldehyds überein. Die aus dem Gemisch dargestellte Homosalicylsäure löst sich in Wasser leichter, als jede der drei reinen Säuren und schied sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung zunächst milchig aus, was nicht der Fall ist, wenn man es mit einer einheitlichen, reinen Verbindung zu thun hat. Durch fractionirte Fäl-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXV, 204.
[2]) Diese Berichte VI, 824.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 275.
[4]) Ibid. CLII, 25.
[5]) Journ. f. prakt. Chemie XIV, 442.

lung von Ammoniaksalzlösungen der gewonnenen Homosalicylsäure mit Salzsäure konnte mit Leichtigkeit das bekannte, bei 115—120° schmelzende Gemisch wieder dargestellt werden; höher als bei 145° schmelzende Fractionen haben wir dabei jedoch nicht erhalten.

Das Homoparoxybenzaldehydgemisch aus rohem Kresol schmolz bei 105°, seine Eigenschaften lagen in der Mitte zwischen denen des Ortho- und Metahomoparoxybenzaldehyds. Die Eisenchloridreaction war der des Metahomoparoxybenzaldehyds am ähnlichsten, welcher sich allem Anschein nach vorwiegend gebildet hatte. Die daraus dargestellte Homoparoxybenzoësäure schmolz bei 175.5° und glich im Uebrigen in jeder Beziehung der Metahomoparoxybenzoësäure.

---

195. C. Schotten: Ueber einige Abkömmlinge des Parahomosalicylaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVII; eingegangen am 9. April).

Von den fünf aus den reinen Kresolen darstellbaren Oxytoluylaldehyden zeichnet sich der vom Parakresol abstammende einmal durch die grössere Ausbeute, die er bei der Darstellung gewährt, vor den übrigen vortheilhaft aus, dann aber vor den andern flüchtigen Aldehyden und namentlich auch vor der einfachen salicyligen Säure durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit, die es erlaubt, ihn leicht vollkommen rein zu erhalten. Drittens muss man ihm eine bedeutende Reactionsfähigkeit nachrühmen; er verbindet sich leicht und mit gutem quantitativen Erfolg mit den verschiedensten Reagentien, und die starren unter den so entstehenden Verbindungen krystallisiren durchweg gut. Ich habe daher zunächst die Derivate dieses Aldehyds etwas eingehender untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Parahomosaligenin (Parahomosalicylalkohol)

$$C_8H_{10}O_2 = C_6H_3(OH)(\overset{p}{C}H_3)\overset{o}{C}H_2OH$$

Man stellt diesen dem Saligenin homologen Alkohol mit Vortheil so dar, dass man einige Gramme des Aldehyds mit 50—100 Cc. Wasser übergiesst und hierauf allmählich Natriumamalgam wirken lässt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb durch Bildung des Natriumsalzes des Aldehyds; nach einigen Tagen wird sie wieder farblos. Um mit Sicherheit allen Aldehyd in Alkohol überzuführen, unterhält man die Wasserstoffentwicklung noch 1—2 Tage. Dann setzt man zu der vom Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit vorsichtig sehr verdünnte Schwefelsäure, jedoch nicht im Ueberschuss, da der Alkohol von freier Säure zerstört wird. Selbst wenn man die Schwefelsäure in sehr verdünntem Zustand und nur langsam zusetzt, pflegen sich geringe Mengen eines fremden Körpers auszuscheiden, während

der Alkohol im Wasser gelöst bleibt und der filtrirten Lösung durch Aether entzogen werden kann. Nach freiwilligem Abdunsten des Aethers wird der Rückstand aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und liefert so farblose, glänzende Blättchen, die sämmtlich deutlich rhomboïdische oder sechsseitige Form haben. Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und Aether, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss, leicht auch in kaltem Wasser (1 Theil Parahomosaligenin in ca. 15 Theilen Wasser). Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 105°. Höher oder nur längere Zeit auf etwa 100° erhitzt, giebt er Wasser ab, während ein Theil unzersetzt sublimirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Parahomosalicylalkohol, ähnlich wie das Saligenin, eine braunrothe, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Zwei Elementaranalysen ergaben die folgenden Zahlen:

		Berechnet	Gefunden	
C_8	96	69.56 pCt.	69.92	69.28 pCt.
H_{10}	10	7.25 -	7.65	7.70 -
O_2	32	23.19 -	—	— -
	138	100.00 pCt.		

Der schon erwähnte, beim Neutralisiren ausfallende Körper ist auch in heissem Wasser nahezu unlöslich und schwerlöslich in Aether. Aus heissem verdünnten Alkohol konnte ich ihn nicht krystallisirt erhalten. Bei 200—205° schmilzt er und geht dabei ganz oder theilweise in homosalicylige Säure über. Man wird ihn als ein dem Saliretin homologes Product aufzufassen haben, welches aus dem Homosaligenin durch Wasserabspaltung entstanden ist.

Methylparahomosalicylaldehyd

$$C_9H_{10}O_2 = C_6H_3(OCH_3)(\overset{p}{C}H_3)\overset{o}{C}OH.$$

11 Gr. Aldehyd und 5 Gr. Kalihydrat wurden in Methylalkohol gelöst, dazu 11.5 Gr. Jodmethyl gesetzt und das Ganze 5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein specifisch schweres Oel ab, von dem die überstehende Flüssigkeit nur noch Spuren enthielt. Das Oel wurde wiederholt mit Wasser und Natronlauge gewaschen, welche letztere den noch vorhandenen unveränderten Parahomosalicylaldehyd aufnahm. Nachdem dieser entfernt war, was man daran erkannte, dass neu hinzugesetzte Natronlauge sich nicht mehr gelb färbte, wurde das Oel der Destillation unterworfen.

Der auf diese Weise erhaltene Methyläther des Parahomosalicylaldehyds ist ein farbloses Liquidum von schwachem, kreosotähnlichem Geruch. Er siedet bei 254°. Mit Eisenchlorid giebt er ebensowenig

wie mit Natronlauge eine Reaction. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	72.00 pCt.	71.82 pCt.
H_{10}	10	6.67 -	6.83 -
O_2	32	21.33 -	— -
	150	100.00 pCt.	

Acetparahomosalicylaldehyd

$$C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_3(OC_2H_3O)(\overset{p}{C}H_3)\overset{o}{C}OH.$$

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurde das Kaliumsalz des Aldehyds, welches sich leicht durch Lösen von Kaliumhydrat in wenig Wasser, Zusatz der berechneten Menge des Aldehyds und Trocknen auf dem Wasserbade als ein kanariengelbes, nicht hygroskopisches Pulver erhalten lässt, in wasserfreiem Aether vertheilt und dazu die berechnete Menge Essigsäureanhydrid gesetzt. Aus der nach mehrmaligem Umschütteln vom essigsauren Kalium abfiltrirten ätherischen Lösung schied sich die neue Verbindung, sobald der Aether verdunstet war, in Krystallbüscheln ab.

Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man Acetparahomosalicylaldehyd in langen, seideglänzenden Nadeln; er schmilzt bei 57°; mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig und hat nur einen schwachen Geruch; von Eisenchlorid wird er nicht gefärbt; mit Natriumbisulfit vereinigt er sich, wie der Parahomosalicylaldehyd, zu einer schwer löslichen, krystallinischen Verbindung; von kochendem Wasser wird er langsam, von Natronlauge leicht zerlegt. Drei mit dem Körper vorgenommene Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_{10}	120	67.41 pCt.	66.86	67.02	67.19 pCt.
H_{10}	10	5.62 -	5.92	6.22	6.21 -
O_3	48	26.97 -	—	—	— -
	178	100.00 pCt.			

Essigsäure-Acetparahomosalicylaldehyd.

$$C_{14}H_{16}O_6 = C_6H_3\begin{cases} CH_3\ (p) \\ OC_2H_3O \\ CH-OC_2H_3O \\ OC_2H_3O\ (o) \end{cases}$$

Der zuletzt beschriebene Acetylaldehyd vereinigt sich mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid zu einer Verbindung, die den Aldehydcharakter verloren hat. Zur Darstellung hat man indess nicht nöthig, sich zuvor den Acetaldehyd rein darzustellen; vielmehr vollzieht sich die

Reaction leicht auch, wenn man den Parahomosalicylaldehyd mit etwa dem 3fachen Gewicht Essigsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch in gelindem Sieden erhält. Nach dieser Zeit giesst man die Flüssigkeit in Wasser, welches das überschüssige Essigsäureanhydrid löst, und nimmt das Reactionsproduct in Aether auf. Die ätherische Lösung wird, nachdem ihr durch wiederholtes Schütteln mit Natriumbisulfit jede Spur von Acetylaldehyd entzogen worden ist, zur Krystallisation gestellt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich grosse, zugespitzte, prismatische Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol erhält man deutlich ausgebildete, vollkommen wasserhelle Krystalle. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei 94°. Natronlauge und siedendes Wasser zerlegen die Verbindung in kurzer Zeit in Essigsäure und Aldehyd.

Die oben gegebene Zusammensetzung wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	60.00 pCt.	59.81 pCt.
H_{16}	16	5.71 -	5.94 -
O_6	96	34.29 -	— -
	280	100.00 pCt.	

Die Homologen des Cumarins und der Cumarsäure.

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}\text{---}CH_3\ (p)\\ \text{---}O\ \text{---}CO\\ \qquad\quad\ \vdots\\ \text{---}CH{=}CH\ (o)\end{array}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\ (p)\\ OH\\ \\ CH{=}CH\text{---}COOH\ (o)\end{array}\right.$$

Ich habe das homologe Cumarin ebenso zu gewinnen gesucht, wie man aus dem Salicylaldehyd das gewöhnliche Cumarin erhält, und demgemäss einige Gramme des Parahomosalicylaldehyds mit dem gleichen Gewicht trockenen, essigsauren Natriums und einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einige Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und das sich dabei abscheidende Oel in Aether aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung wurde der noch nicht umgesetzte Acetylaldehyd mittelst Natriumbisulfit entfernt, und dieselbe dann mit kohlensaurem Natrium behandelt, um Acetcumarsäure zu binden, welche sich, wie kürzlich [1]) von Tiemann und Herzfeld gezeigt worden ist, stets bei dieser Operation bildet. Ich habe dann nach dem Verdunsten des Aethers ein gut krystallisirendes Product erhalten, das den Geruch des gewöhnlichen Cumarins besass. Es schmolz indess nicht auf einmal, sondern zwischen den weiten Grenzen von 60 und 88°. Eine damit angestellte Elementaranalyse ergab Zahlen, die zwischen denen des Cumarins und des zuletzt beschriebenen Essigsäure-Acetparahomosalicylaldehyds in der

[1]) Diese Berichte X, 67.

Mitte liegen. Ich erhielt 66.46 pCt. C. und 5.72 pCt. H, während das Cumarin 75 pCt. C. und 5 pCt. H, die obige Essigsäureverbindung aber 60 pCt. C. und 5.71 pCt. H verlangt. Es ist mir nicht gelungen, das Cumarin aus diesem Gemisch abzuscheiden. Doch glaube ich, auf die Bildung von Cumarin auch deshalb mit Sicherheit schliessen zu dürfen, weil ich der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonat eine Säure entzogen habe, welche, nachdem die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkali abgespalten war, der einfachen Orthocumarsäure nicht nur in der Krystallform vollkommen glich, sondern auch beim Uebergiessen mit Ammoniak die für Orthocumarsäure so charakteristische, maigrüne Fluorescenz zeigte. Diese Säure schmolz bei 185°. Durch Natriumamalgam in der Kälte wurde sie in einen nach Cumarin riechenden, öligen Körper übergeführt, der mit Eisenchlorid eine blaue Reaction gab. Leider habe ich von der Säure nicht genügende Mengen gewonnen, um eine Elementaranalyse damit anstellen zu können.

Ortonitroparahomosalicylaldehyd

$$C_8H_7NO_4 = C_6H_2(OH)(\overset{o}{N}O)(\overset{p}{C}H_3)\overset{o}{C}OH.$$

Mazzara[1]) hat gefunden, dass Salicylaldehyd beim Nitriren zwei isomere Nitroaldehyde liefert, in denen die Nitrogruppe offenbar, in dem einen in der Ortho-, in dem andern in der Parastellung steht. Demnach musste ich aus Oxytoluylaldehyden, in welchen die Para- oder beide Orthostellungen bereits von andern Radikalen besetzt sind, nur ein Nitroderivat erhalten. Ich habe zwei von den Oxytoluylaldehyden nitrirt und diese Vermuthung bestätigt gefunden. Sowohl aus dem Parahomosalicylaldehyd, als auch aus dem Orthohomoparoxybenzaldehyd habe ich nur je einen Nitroaldehyd erhalten, in denen ich die Nitrogruppe, als in die Orthostellung getreten, annehme. Behufs Nitrirung habe ich die Aldehyde entweder mit concentrirter Salpetersäure erwärmt oder dieselben in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und dann Salpetersäure hinzugefügt. Auf beiden Wegen habe ich die nämlichen Producte erhalten.

Wenn man den Parahomosalicylaldehyd mit wenig concentrirter Salpetersäure übergiesst und schwach erwärmt, so tritt bald Entwickelung von Untersalpetersäuredämpfen ein, die aber nach einigen Minuten wieder aufhört, während sich der Nitroaldehyd als gelbe Krystallmasse ausscheidet. Man hat nur nöthig, mit etwas Wasser auszuwaschen und einmal aus heissem, verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, um den Körper vollkommen rein zu haben. Wenn man den Parahomosalicylaldehyd in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure auflöst und unter Abkühlung tropfenweise verdünnte oder con-

[1]) Gaz. chim. ital. VI, 460.

centrirte Salpetersäure hinzufügt, so scheiden sich sofort feine gelbe Nadeln von nitrohomosalicyliger Säure aus.

Der Orthonitroparahomosalicylaldehyd krystallisirt in hellgelben Nadeln, die bei 141° schmelzen und, höher erhitzt, unzersetzt sublimiren. Der Körper besitzt noch ausgeprägte Eigenschaften eines Aldehyds und wird aus einer ätherischen Lösung leicht und vollständig an Natriumbisulfit abgegeben. In kaltem Wasser ist der Orthonitroparahomosalicylaldehyd fast unlöslich, auch in heissem nur wenig löslich. Mit Eisenchlorid giebt er eine ganz schwache, violette Färbung. Setzt man zu einer neutralen Lösung des gelben Kaliumsalzes Silbernitrat, so scheidet sich das Silbersalz als rother Niederschlag aus.

Die Richtigkeit der vermutheten Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung erwiesen.

		Berechnet	Gefunden
C_8	96	53.04 pCt.	52.81 pCt.
H_7	7	3.87 -	4.05 -
O_4	64	35.36 -	— -
N	14	7.73 -	— -
	181	100.00 pCt.	

Orthonitroorthohomoparoxybenzaldehyd

$$C_8H_7NO_4 = C_6H_3(OH)(\overset{o}{C}H_3)(\overset{o}{N}O_2)\overset{p}{C}OH.$$

Dieser Körper wurde in derselben Weise dargestellt; die Einwirkung erfolgt indess hier langsamer. Die Verbindung krystallisirt in feinen, gelblich-weissen Nadeln, welche bei 152° schmelzen und zugleich anfangen zu sublimiren. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich und schwerlöslich in siedendem Wasser. Zum Umkrystallisiren bedient man sich eines mit Wasser verdünnten, heissen Alkohols. Mit Wasserdämpfen ist der Orthonitroorthohomoparoxybenzaldehyd etwas flüchtig; mit Eisenchlorid giebt er durchaus keine Reaction; er verbindet sich mit Natriumbisulfit; sein Kaliumsalz krystallisirt beim Verdampfen einer wässerigen Lösung in langen, feinen Nadeln.

Die Elementaranalyse lässt über die Zusammensetzung des Körpers keinen Zweifel zu.

		Berechnet	Gefunden
C_8	96	53.04 pCt.	53.03 pCt.
H_7	7	3.87 -	4.20 -
O_4	64	35.36 -	—
N	14	7.73 -	—
	181	100.00 pCt.	

196. C. L. Reimer: Ueber die Reduction der Aldehydooxybenzoësäuren zu Alkoholsäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVIII; eingegangen am 9. April.)

Vor einem halben Jahre haben Hr. Tiemann und ich über die aus Salicylsäure und Paroxybenzoësäure bei Einwirkung von Chloroform in alkalischer Lösung entstehenden Aldehydosäuren und die Oxydation derselben zu Phenoldicarbonsäuren berichtet. Auf Veranlassung des Hrn. Tiemann habe ich diese Arbeit fortgesetzt und erlaube mir, im Folgenden die dabei erhaltenen Resultate der Gesellschaft mitzutheilen.

Zunächst habe ich die drei Aldehydooxybenzoësäuren mittelst Natriumamalgam in die entsprechenden Alkoholsäuren übergeführt. So zusammengesetzte Verbindungen sind bis jetzt nur sehr wenig studirt worden; die von Kekulé und Dittmar[1]) beschriebene, aus Monochlortoluylsäure dargestellte Oxymethylphenylameisensäure und in einem gewissen Sinne auch das Meconin gehören hierher. Bei den von mir angestellten Versuchen habe ich das nachstehende Verfahren befolgt:

1 Theil der betreffenden Aldehydosäure wurde in etwa 10 Theilen Wasser suspendirt und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach mit 50 Theilen 3procentigen Natriumamalgams versetzt. Unter diesen Bedingungen gelingt die Reduction der Aldehyde nahezu vollständig; es bilden sich jedoch stets harzige Nebenproducte und zwar in um so grösserer Quantität, je rascher man das Natriumamalgam zusetzt.

Nachdem alles Amalgam zersetzt ist, giesst man die alkalische Lösung vom Quecksilber ab, filtrirt und setzt Salzsäure in geringem Ueberschuss zu. Man extrahirt dann die Flüssigkeit mit Aether, entzieht diesem die noch vorhandenen Spuren von Aldehydosäure durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung und lässt ihn bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten.

Die so gewonnenen Alkoholsäuren lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht von dem beigemengten Harz trennen. Zur Reinigung löst man sie in Ammoniak, säuert an und filtrirt rasch. Hierbei bleibt fast alles Harz nebst einem Theil der Substanz auf dem Filter, während sich aus dem Filtrat die Alkoholsäure in ziemlich reinem Zustande ausscheidet. Man kann das Harz auch dadurch entfernen, dass man die ammoniakalische Lösung der Alkoholsäuren mit Chlorbarium versetzt. Nach einigen Wochen hat sich alles Harz in Verbindung mit Barium ausgeschieden, und aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuren reine Producte.

---

[1]) Diese Berichte III, 894.

Von den drei Alkoholsäuren, die ich auf diese Weise erhalten habe, leiten sich zwei vom Saligenin und eine vom Paroxybenzylalkohol ab.

Para-Oxymethylsalicylsäure

$$C_8H_8O_4 = C_6H_3.OH.\overset{o}{C}OOH.\overset{p}{C}H_2OH.$$

Dieser Körper entsteht durch Reduction von Paraldehydosalicylsäure. Er krystallisirt aus Aether in langen Prismen, aus alkalischer Lösung beim Ansäuren in schlecht ausgebildeten Krystallen, welche aber ebenfalls Prismen zu sein scheinen. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet auf $C_8H_8O_4 + 1aq$	Gefunden
aq	9.68	10.00.

Das Krystallwasser geht im Vacuum über Schwefelsäure nur theilweise, vollständig bei 100° fort.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

		Berechnet auf $C_8H_8O_4$	Gefunden
C_8	96	57.14	56.69
H_8	8	4.76	4.87
O_4	64	38.10	—
	168	100.00	

Die Analyse des neutralen Silbersalzes ergab:

	Berechnet auf $C_8H_7O_4Ag$	Gefunden	
Ag	39.27	38.61	39.27

Die Para-Oxymethylsalicylsäure löst sich in kaltem und heissem Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie schwach roth gefärbt; Eisenchlorid färbt die Lösung violett. In kohlensauren Alkalien löst sie sich unter Aufbrausen. Durch Mineralsäuren wird sie schon bei gelindem Erwärmen in ein durchsichtiges, klebriges Harz verwandelt. Sie besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich von etwa 160° an unter Gasentwicklung, wobei ein rothbraunes Harz zurückbleibt.

Von den Salzen sind die der Alkalien, des Calciums und Bariums leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt weder in neutralen noch in schwach ammoniakalischen Lösungen eine Fällung, sondern eine intensiv violettrothe Färbung. Quecksilberchlorid giebt in neutralen Lösungen erst nach einiger Zeit einen Niederschlag. Das neutrale Silbersalz ist fast unlöslich in Wasser, ebenso das Blei- und Kupfersalz.

Die alkalische Lösung der Para-Oxymethylsalicylsäure ist leicht oxydirbar. Versetzt man sie in der Kälte mit wässriger Permanganatlösung, so entsteht α-Oxyisophtalsäure; erhitzt man sie dagegen mit etwas Kaliumbichromatlösung, so erhält man nahezu quantitativ Paraldehydosalicylsäure.

Ortho-Oxymethylsalicylsäure (Saligeninorthocarbonsäure)

$$C_8H_8O_4 = C_6H_3.OH.\overset{o}{COOH}.\overset{o}{CH_2}OH.$$

Diese Säure, das Reductionsproduct der Orthoaldehydosalicylsäure, krystallisirt aus Aether in farblosen, durchsichtigen Prismen. Beim Ansäuren ihrer alkalischen Lösung fällt sie anfangs meist als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit zu harten, weissen Krystallen erstarrt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 142°.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

		Berechnet	Gefunden
C_8	96	57.14	56.71
H_8	8	4.76	4.92
O_4	64	38.10	—
	168	100.00.	

Die Saligeninorthocarbonsäure löst sich leicht in Wasser, namentlich heissem, sowie in Alkohol und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich violettroth, mit Eisenchlorid intensiv blauviolett. Beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verharzt sie, in noch höherem Grade bei Gegenwart von Mineralsäuren. In kohlensauren Alkalien löst sie sich unter Aufbrausen zu farblosen Flüssigkeiten.

Die Salze der Alkalien, des Calciums und Bariums sind leicht löslich. Das neutrale Silbersalz fällt als krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst. Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen blauviolett, ohne eine Fällung hervorzurufen.

Durch Erhitzen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Kaliumbichromat geht auch diese Alkoholsäure, obgleich weniger leicht als die vorige, in die entsprechende Aldehydosäure über.

Saligeninparacarbonsäure

$$C_8H_8O_4 = C_6H_3.OH.\overset{p}{COOH}.\overset{o}{CH_2}OH$$

Bei der Reduction von Orthoaldehydooxydracylsäure entsteht relativ wenig Harz. Auch ist die resultirende Alkoholsäure, welche man am kürzesten als Saligeninparacarbonsäure bezeichnen kann, beständiger als die beiden vorigen und lässt sich aus Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Sie stellt ein weisses Pulver dar, welches bei 270° noch nicht schmilzt. Die Elementar-Analyse ergab:

		Berechnet	Gefunden
C_8	96	57.14	57.42
H_8	8	4.76	5.21
O_4	64	38.10	—
	168	100.00	

In Wasser löst sich diese Alkoholsäure etwas leichter als Paroxymethylsalicylsäure. Sie wird weder durch Schwefelsäure noch durch Eisenchlorid gefärbt.

Die Salze der Alkalien, des Calciums und Bariums sind leicht löslich, dagegen erzeugen Eisenchlorid und Quecksilberchlorid in neutralen Lösungen sofort Niederschläge.

---

197. C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf α- und β-Oxyisophtalsäure in alkalischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXIX; eingegangen am 9. April.)

Durch Oxydation von Paraldehydosalicylsäure und Orthoaldehydooxydracylsäure haben Hr. Tiemann und ich dieselbe Phenoldicarbonsäure erhalten, welche Ost aus Salicylsäure und Kohlensäure dargestellt hat. Auf analogem Wege habe ich jetzt auch Ost's Phenoltricarbonsäure (Oxytrimesinsäure) zu gewinnen gesucht.

Versuche, in die Paraldehydosalicylsäure durch Kochen der alkalischen Lösung mit Chloroform einen zweiten Aldehydrest einzuführen, ergaben kein Resultat, indem so gut wie keine Einwirkung stattfand. Dagegen wirkt Chloroform auf alkalische Lösungen der beiden Oxyisophtalsäuren, welche Tiemann und ich beschrieben haben [1]), lebhaft ein.

Einwirkung von Chloroform auf α-Oxyisophtalsäure.

1 Theil α-Oxyisophtalsäure und 1½ Theile Kaliumhydrat wurden in 3 Theilen Wasser gelöst und unter allmählichem Zusatz von 1½ Theilen Chloroform 5—6 Stunden gekocht. Nach Verjagung des überschüssigen Chloroforms wurde die hellbraun gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung werden die gebildeten Aldehyde durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung entzogen und aus letzterer durch Kochen mit Schwefelsäure wieder abgeschieden. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge krystallinisch aus. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in überschüssigem Ammoniak, fügt Salmiak und dann Magnesiumsulfat hinzu und lässt 1—2 Tage stehen. Es fällt dann ein schwer lösliches, krystallinisches Magnesiumsalz, welches man gut auswäscht und durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Aldehydo-α-Oxyisophtalsäure.

$$C_9H_6O_6 = C_6H_3 . OH . \overset{o}{C}OOH . \overset{p}{C}OOH . \overset{o}{C}OH$$

Die hierbei sich abscheidende Säure krystallisirt aus Wasser in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 260° schmelzen. Die Analyse

[1]) Diese Berichte X, 1562.

der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_9H_6O_6$.

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	51.43	51.63	51.35
H_6	6	2.86	3.37	3.14
O_6	96	45.71		
	210	100.00.		

Diese Aldehydosäure löst sich sehr leicht in siedendem, dagegen wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die Lösung blutroth. Die Verbindung lässt sich nicht sublimiren, sondern zersetzt sich schon von etwa 200° an unter Bräunung. Bei 260° schmilzt sie unter starker Gasentwicklung.

Gegen Alkalien verhält sie sich wie die bis jetzt bekannten Orthoaldehydooxybenzoësäuren, indem sie farblose neutrale, aber gelbe alkalische Lösungen bildet, welche beide grün fluoresciren.

In neutralen Lösungen der obigen Aldehydosäure geben Calcium- und Magnesiumsalze keine Niederschläge, Bariumchlorid erzeugt nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, eine krystallinische Fällung. Das neutrale Silbersalz fällt als unlöslicher, gelatinöser Niederschlag, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser zurückhält, bei 100° wasserfrei wird, gleichzeitig aber sich schwärzt. Die Silberbestimmung ergab in dem über Schwefelsäure getrockneten Salz:

	Berechnet auf $C_9H_4O_6Ag_2+aq$	Gefunden	
Ag	48.87	48.62	48.54

und in dem bei 100° getrockneten Salz:

	Berechnet für $C_9H_4O_6Ag_2$	Gefunden
Ag	50.94	50.65.

Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen der Aldehydo-α-Oxyisophtalsäure dunkelroth, beim Erwärmen fällt ein flockiger Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung der freien Säure mit Silbernitrat, so fällt ein krystallinisches saures Silbersalz, welches in heissem Wasser leicht löslich ist.

Die basischen Salze sind mit Ausnahme derer der Alkalimetalle meist schwer löslich, z. B. das Calcium-, Barium- und Magnesiumsalz. Das basische Kupfersalz zeigt genau dasselbe Verhalten, wie das der Orthoaldehydosalicylsäure. Es löst sich, frisch gefällt, in überschüssigem Ammoniak auf, fällt aber beim Erhitzen wieder aus und ist nun fast unlöslich in Ammoniak.

Paraldehydosalicylsäure.

Die von dem Magnesiumsalz der Aldehydo-α-Oxyisophtalsäure abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Ansäuren einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, den bei 248° liegenden Schmelzpunkt, die kirschrothe Eisenchloridreaction

u. s. w. als Paraldehydosalicylsäure zu erkennen giebt. Die Bildung dieser Aldehydosäure aus α-Oxyisophtalsäure erfolgt offenbar ganz analog der des Paroxybenzaldehyds aus Paroxybenzoësäure [1]).

Einwirkung von Chloroform auf β-Oxyisophtalsäure

Man verfährt hierbei ebenso wie bei α-Oxyisophtalsäure. Es entsteht nur ein Aldehyd, welcher, nachdem er von unveränderter Oxyphtalsäure durch Natriumbisulfit getrennt ist, durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird.

Aldehydo-β-Oxyisophtalsäure.

$$C_9H_6O_6 = C_6H_2OH.\overset{o}{C}OOH.\overset{o}{C}OOH.\overset{p}{C}OH.$$

Dieser Körper krystallisirt in langen, feinen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 237—238° unter Zersetzung schmelzen.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_9H_6O_6 + \frac{1}{2}aq$.

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	49.31	49.13	48.94
H_7	7	3.20	3.27	3.49
$O_6\frac{1}{2}$	104	47.49		
	219	100.00.		

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigt diese Aldehydosäure eine auffallende Uebereinstimmung mit der β-Oxyisophtalsäure. Beide zeigen ähnliche Krystallformen, annähernd gleiche Löslichkeit und gleiche Eisenchloridreaction. Ihre Schmelzpunkte differiren nur um 2°. Beide zeigen in Lösungen eine charakteristische blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide zu stark fluorescirenden Flüssigkeiten. Auf Zusatz von Wasser wird aber β-Oxyisophtalsäure nicht wieder ausgefällt, während sich Aldehydo-β-Oxyisophtalsäure als Krystallbrei ausscheidet.

Die alkalischen Lösungen der Aldehydo-β-Oxyisophtalsäure sind farblos. Die Verbindung lässt sich nicht unzersetzt sublimiren. Während der grösste Theil verkohlt, bildet sich ein unbedeutendes Sublimat von weissen, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche sich mit Eisenchlorid rothviolett färben.

Von den neutralen Salzen der Aldehydo-β-Oxyisophtalsäure sind das Calcium- und Magnesiumsalz leicht, das Bariumsalz dagegen sehr schwer löslich. Das neutrale Silbersalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. Seine ammoniakalische Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht. Eisen-

[1]) K. Reimer und F. Tiemann, diese Berichte IX, 1267.

chlorid färbt neutralisirte Lösungen der Säure dunkelroth, ohne eine Fällung hervorzurufen.

Aus einer Lösung der freien Säure wird durch Silbernitrat nichts gefällt.

In ammoniakalischen Lösungen geben Calciumchlorid und Magnesiumsulfat keine Fällung, wohl aber Bariumchlorid. Kupfersulfat giebt in schwach ammoniakalischer Lösung einen grünen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak leicht löst.

Oxydation der Aldehydo-Oxyisophtalsäuren.

Die Oxydation der beschriebenen Aldehydo-Oxyisophtalsäuren gelingt nicht, wie die der Aldehydo-Oxybenzoësäuren, durch Schmelzen mit Kaliumhydrat, indem hierbei stets Kohlensäureabspaltung stattfindet. Beim Ansäuren der in Wasser gelösten Schmelze entsteht ein schwer löslicher Niederschlag, der sich sofort als ein Gemenge von α- und β-Oxyisophtalsäure zu erkennen giebt. Letztere bildet sich in geringer Menge und lässt sich durch Fällen der neutralisirten Lösung mit Bariumchlorid abtrennen.

Um also die Aldehydo-Oxyisophtalsäuren zu Phenoltricarbonsäuren zu oxydiren, habe ich Kaliumpermanganat anwenden müssen. 1 Theil der betreffenden Aldehydosäure wird zu diesem Zweck in einem geringen Ueberschuss von Kaliumhydrat gelöst, mit 100 Theilen Wasser verdünnt und nach und nach mit 2—3 Theilen krystallisirten Kaliumpermanganats versetzt. Es empfiehlt sich, die Flüssigkeit dabei kühl zu halten, da sonst leicht eine weitergehende Oxydation zu Oxalsäure eintritt. Nach vollendeter Reduction des Permanganats filtrirt man, säuert mit Salzsäure an, schüttelt mit Aether aus und entfernt die noch unoxydirte Aldehydosäure durch Natriumbisulfit. Den Aether destillirt man darauf im Wasserbade ab.

Man erhält so aus beiden Aldehydooxyisophtalsäuren denselben Körper. Derselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen und schmilzt erst über 270°. Bei einer Vergleichung mit Ost's Oxytrimesinsäure zeigte es sich, dass beide im Wesentlichen gleiche Eigenschaft haben. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, dagegen schwer in Aether, geben fast unlösliche neutrale Calcium- und Bariumsalze, schwer löslich basische Magnesiumsalze u. s. w. Während aber Ost's Säure eine, wenn auch nicht sehr intensive rothe Färbung mit Eisenchlorid giebt, zeigte meine Säure keine Eisenchloridreaction. Ausserdem fluoresciren die Lösungen von Ost's Säure blau, die von meiner nicht. Wahrscheinlich rührt dies davon her, dass Ost's Säure eine geringe Beimengung von β-Oxyisophtalsäure enthält, welche sich bei der grossen Aehnlichkeit beider Verbindungen nicht leicht davon trennen lässt. Wenigstens haben mannigfache Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Es ist mir leider nicht möglich gewesen, die von mir dargestellte Säure zu analysiren. Abgesehen davon, dass nur ein Theil der Aldehydooxyphtalsäuren durch Permanganat oxydirt wird, bietet auch die Isolirung der gebildeten Tricarbonsäure Schwierigkeiten. Da sie nämlich in Wasser sehr leicht, in Aether aber schwer löslich ist, so lässt sie sich nur partiell mit Aether extrahiren; und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit nimmt der Aether schweflige Säure auf, wodurch seine Löslichkeit für Oxytrimesinsäure noch verringert wird, so dass dieselbe grossentheils in das Natriumbisulfit übergeht.

Da es mir nicht möglich ist, diese Arbeit fortzusetzen, so habe ich mich veranlasst gesehen, die bisherigen Resultate trotz ihrer Unvollständigkeit der Gesellschaft mitzutheilen.

---

198. A. W. Hofmann: Ueber die Aethyläther der Pyrogallussäure und das Cedriret der Aethylreihe.

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

Versuche[1]), welche ich der Gesellschaft vor einigen Wochen mittheilte, haben in dem Cedriret einen Abkömmling des Dimethyläthers der Pyrogallussäure erkennen lassen. Angesichts dieses Ergebnisses lag der Gedanke nahe, homologe Cedrirete zu studiren. Diese Studien, bei denen ich mich wiederum der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. Georg Körner erfreute, haben sich zunächst der aus dem Pyrogallussäure-Diäthyläther entstehenden Verbindung zugewendet.

Ueber die Aethyläther der Pyrogallussäure liegt bereits eine dankenswerthe Arbeit von Hrn. R. Benedikt[2]) vor. Zur Darstellung derselben hat sich dieser Forscher des Verfahrens bedient, welches zuerst von Zeise für die Erzeugung des Mercaptans eingeführt, und später von Hrn. v. Gorup-Besanez[3]) zur Gewinnung von Guajacol angewendet worden ist, nämlich der Wechselwirkung zwischen äthylschwefelsauren und den Salzen der Säure, deren Aether erhalten werden soll. Hr. Benedikt hat auf diese Weise den Monoäthyläther und einen Diäthyläther der Pyrogallussäure erhalten, von denen er den ersteren als eine bei 95° schmelzende, krystallinische Materie, den letzteren als eine constant bei 262° siedende, bei —10° nicht erstarrende Flüssigkeit beschreibt.

Bei meinen Versuchen wurde im Wesentlichen nach dem Verfahren gearbeitet, welches Hr. Benedikt beschrieben hat, d. h. es wurden Pyrogallussäure, Aetzkali und äthylschwefelsaures Kalium mit

[1]) Hofmann, diese Berichte XI, 329.
[2]) R. Benedikt, diese Berichte IX, 125.
[3]) v. Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 247.

einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol in Sodawasserflaschen 25—30 Stunden lang bei 100° digerirt. Ich verdanke der Güte des Hrn. Dr. Frank in Charlottenburg geprüfte Flaschen dieser Art, welche mit dem Fritzner'schen Verschlusse versehen, für derartige Zwecke vortreffliche Dienste leisten. Hr. Benedikt hat es unterlassen, die Verhältnisse, unter denen er arbeitete, näher anzugeben. Er erwähnt allerdings, dass er die Flaschen mit 30 Gr. Pyrogallussäure und den erforderlichen Mengen Aetzkalis und äthylschwefelsauren Kaliums beschickt habe. In dieser Angabe liegt aber insofern eine Unsicherheit, als man im Zweifel bleibt, welcher von den drei möglichen Aethern der Berechnung zu Grunde gelegt wurde. Richtige Verhältnisse sind aber, wie zahlreiche Versuche gelehrt haben, von recht erheblichem Einfluss auf das Ergebniss der Darstellung. Die besten Ausbeuten wurden gewonnen, wenn auf 1 Mol. Pyrogallussäure 3 Mol. Aetzkali und 3 Mol. äthylschwefelsaures Kalium in Anwendung gebracht wurden.

Die so ausgeführten Versuche, welche mehrfach und in wechselndem Maassstabe angestellt wurden, haben Resultate geliefert, welche denen des Hrn. Benedikt als Ergänzung dienen können. Man erhält nämlich auf diese Weise immer gleichzeitig neben dem primären und secundären auch den tertiären Aether der Pyrogallussäure. Alle drei sind starre, wohlkrystallisirende Substanzen, auch der secundäre Aether, welcher, wie eben bemerkt, von Hrn. Benedikt als Flüssigkeit gewonnen wurde. Man könnte annehmen, dass wir trotz dieser Verschiedenheit des Aggregatzustandes denselben Körper in Händen gehabt haben, allein da auch etwas verschiedene Siedepunkte beobachtet wurden, so darf man wohl an Isomerieen denken, welche nicht ausgeschlossen sind, wenn wir für die Pyrogallussäure eine unsymmetrische Construction gelten lassen.

Um die Aether aus dem Rohproducte der Reaction abzuscheiden, sättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, entfernt alsdann den Alkohol durch Destillation im Wasserbade und schüttelt den trockenen stark gefärbten Rückstand mit Aether aus. Der Aether hinterlässt nach dem Verdampfen ein dunkelbraunes Oel von auffallendem Buchenholztheergeruch, welches noch erhebliche Mengen von unveränderter Pyrogallussäure enthält und deshalb mit seinem eigenen Volum Wasser gewaschen wird. Das zurückbleibende Oel löst sich zum grossen Theile in Natronlauge; was sich löst, ist der primäre und secundäre Aether, das Ungelöste ist tertiärer Aether. Die Scheidung der beiden ersteren ist nicht leicht. Am besten ist die Reindarstellung in der Art gelungen, dass man das Gemenge der drei Aether mit einer ganz unzulänglichen Menge Natronlauge behandelte. Was unter diesen Umständen in Lösung geht, ist der primäre Aether.

Pyrogallussäure-Monoäthyläther.

Versetzt man die auf die eben angegebene Art erhaltene alkalische Lösung mit Salzsäure, so fällt ein braunes Oel, in dem sich schon nach kurzer Zeit Krystalle zeigen. Destillirt man das Oel, so geht eine lichtgelbe Flüssigkeit über, welche nunmehr bereits vollständiger erstarrt. Man saugt die Mutterlauge von den Krystallen ab, presst die letzteren zwischen Filtrirpapier und krystallisirt dieselben alsdann mehrfach aus sehr verdünntem Alkohol um. So werden schöne, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln von brennendem Geschmack und schwachem Buchenholztheergeruch erhalten, welche in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich sind. In verdünnter Natronlauge löst sich der Aether, aber auch mit concentrirter bildet er kein krystallinisches Salz. Die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft schnell eine tiefbraune Farbe an, gerade wie die Pyrogallussäure, der sie überhaupt nahe stehen. Die in Lösungen von Eisenoxydulsalzen durch den Aether hervorgebrachte blauviolette Färbung ist ebenfalls derjenigen, welche die Pyrogallussäure erzeugt, sehr ähnlich. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei 95°, also genau der Temperatur, welche Hr. Benedikt als den Schmelzpunkt des Pyrogallussäure-Monoäthyläthers angegeben hat. In der That führt auch die Analyse der *in vacuo* getrockneten Substanz zu der Formel

$$C_8 H_{10} O_3 = C_6 H_3 . O C_2 H_5 (O H)_2.$$

Der Monoäthyläther der Pyrogallussäure wird von Oxydationsmitteln, Kaliumbichromat, Eisenchlorid u. s. w. heftig angegriffen; die Lösungen färben sich tiefbraunroth, es ist aber bis jetzt nicht gelungen, gut definirte Oxydationsproducte zu erhalten.

Pyrogallussäure-Diäthyläther.

Wird das mit unzureichender Menge Alkali behandelte ölige Product von der alkalischen, wässerigen Lösung getrennt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystallnadeln aus dem Oele ab, welche vorzugsweise den Diäthyläther darstellen. Da aber, wie aus dem Vorhergehenden bereits erhellt, die obige Flüssigkeit auch den Triäthyläther enthält, so behandelt man sie zweckmässig alsbald mit einem grossen Ueberschuss von Kalilauge. Schüttelt man die Mischung, auf der man farblose Oeltropfen schwimmen sieht, mit Aether, so nimmt dieser den Triäthyläther auf. Es empfiehlt sich, diese Operation zwei bis drei Mal zu wiederholen, damit der tertiäre Aether möglichst vollständig entfernt sei. Die dunkel gefärbte, alkalische Flüssigkeit wird alsdann mit Salzsäure übersättigt und von Neuem mit Aether ausgeschüttelt, welcher nunmehr den Diäthyläther aufnimmt, dem indessen noch kleine Mengen der primären Verbindung beigemengt sein können. Der Aether hinterlässt beim Verdampfen eine nur wenig

gefärbte Krystallmasse, welche man durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol reinigt. Nach drei bis vier Krystallisationen bleibt der Schmelzpunkt der Krystalle constant bei 79°. Die Analyse der im luftleeren Raume getrockneten Verbindung führte zu der Formel

$$C_{10} H_{14} O_3 = C_6 H_3 (O C_2 H_5)_2 O H.$$

In seinem Geschmack und Geruch sowie im Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht der secundäre dem primären Pyrogallussäure-Aethyläther. In verdünnter Natronlauge löslich, bildet er mit concentrirter eine schön krystallisirte Verbindung, welche sich an der Luft nicht mehr schwärzt. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf beide Körper beobachtet man indessen Erscheinungen, die nicht verschiedener gedacht werden können. Während sich der Monoäthyläther, wie bereits bemerkt, leicht oxydirt, ohne aber krystallisirende Producte zu liefern, erstarrt der Diäthyläther bei der Berührung mit Oxydationsmitteln fast augenblicklich zu einer prachtvollen Krystallmasse. Diese Krystalle sind, wie so gleich weiter unten des Näheren erörtert werden soll, das Cedriret oder Cörulignon der Aethylreihe.

Pyrogallussäure-Triäthyläther.

Wie man die ätherische Lösung dieses Aethers erhält, ist bereits angeführt worden. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt die triäthylirte Verbindung als ein dunkel gefärbtes Oel zurück, welches durch Destillation nahezu farblos wird. Rectificirt man das bei 250° übergehende, $\frac{4}{5}$ des Rohproductes, so erstarrt das Destillat zu einer faserigen Krystallmasse, welche schon bei sehr niedriger Temperatur schmilzt. Diese Krystalle sind indessen noch keine unitare Substanz. Löst man sie in Alkohol und versetzt die in einer Kältemischung stehende Flüssigkeit mit Wasser, bis sie sich trübt, so schiessen prachtvolle weisse Nadeln an, während in dem verdünntem Alkohol ein Körper gelöst bleibt, der auf Zusatz von mehr Wasser als Oel ausfällt. Ich habe diesen Körper, dessen Auftreten unter den gegebenen Bedingungen zum Nachdenken auffordert, bis jetzt nicht in hinreichender Menge erhalten, um seine Natur feststellen zu können. Die Krystalle lassen sich leicht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen. Sie stellen den Triäthyläther der Pyrogallussäure dar, welcher bei 39° schmilzt. In seinen physikalischen Eigenschaften sowie im Verhalten zu Lösungsmitteln gleicht der tertiäre Aether den beiden vorher beschriebenen. Wie bereits aus der Darstellungsweise hervorgeht, wird er von den Alkalien nicht gelöst. Im reinen Zustande färbt er sich nicht mehr, wenn er in Berührung mit Alkalien der Luft ausgesetzt wird. Die Analyse des im luftleeren Raum getrockneten Aethers bestätigt die von der Theorie angedeutete Formel

$$C_{12} H_{18} O_3 = C_6 H_3 (O C_2 H_5)_3.$$

Auch der Triäthyläther wird von Oxydationsmitteln, namentlich aber von rauchender Salpetersäure, lebhaft angegriffen. Es entstehen, zumal durch die Einwirkung der letzteren, verschiedene, sehr schön krystallisirende Producte, welche noch eines eingehenderen Studiums bedürfen.

Aethylcedriret.

Dieser Name ist eigentlich nicht ganz legitim gebildet, denn man könnte denken, es handle sich hier um ein Cedriret, dem man noch die Aethylgruppe eingefügt habe, während ein cedriretartiger Körper gemeint ist, welcher statt der Methylradicale Aethylgruppen enthält. Diese Verbindung entsteht, wie bereits bemerkt, aus dem Pyrogallussäure-Diäthyläther und zwar genau unter denselben Bedingungen, unter denen sich die entsprechende Methylverbindung bildet. Ich darf daher auf das verweisen, was ich vor einigen Wochen der Gesellchaft über die Erzeugung des Cedrirets [1]) *par excellence* mitgetheilt habe. Es sei indessen doch bemerkt, dass die Darstellung auch dieses Körpers am schönsten durch Behandlung des Aethers in eisessigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat gelingt. Die Ausscheidung der Krystalle aus der sich schnell tief dunkelroth färbenden Flüssigkeit lässt aber in diesem Falle etwas länger auf sich warten, da die neue Verbindung in Eisessig löslich ist, eine Eigenschaft, welche der methylirten Substanz abgeht. Lässt man die eisessigsaure Lösung, welche sich auf Zusatz des chromsauren Salzes gelinde erwärmt hat, langsam erkalten, so scheidet sich eine prachtvolle Krystallisation grosser, wohlausgebildeter Prismen ab, welche im durchfallenden Lichte eine rein carmoisinrothe Farbe zeigen, während sie im auffallenden den goldgrünen Glanz der Canthariden mit einem Stich ins Blaue reflectiren. Auch aus Alkohol, besonders verdünntem, krystallisirt die Verbindung sehr schön. Sie scheidet sich alsdann in langen, dünnen Nadeln aus. In Wasser und ebenso in Aether löst sich die Aethylverbindung so gut wie nicht. Sowohl durch Zerreiben als auch durch Trocknen im Wasserbade nimmt der Körper eine hellrothe Farbe an. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Aethylkörper mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe, derjenigen ähnlich, welche bei der Lösung der Methylverbindung entsteht.

Obwohl Bildungsweise sowohl als Eigenschaften über die Natur der vorliegenden Substanz keinen Zweifel lassen konnten, so ist sie doch analysirt worden und die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz hat denn auch, wie dies nicht anders erwartet werden konnte, gezeigt, dass hier die Verbindung

$$C_{20}H_{24}O_6 = \begin{matrix} C_6H_2(OC_2H_5)_2O \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ C_6H_2(OC_2H_5)_2O \end{matrix}$$

[1]) Hofmann, diese Berichte XI, 885.

vorliegt, welche durch die Einwirkung eines Mol. Sauerstoff auf 2 Mol. des secundären Aethers unter Austritt von 2 Mol. Wasser gebildet wird.

$$2\,C_{10}\,H_{14}\,O_3 + 2\,O = C_{20}\,H_{24}\,O_6 + 2\,H_2\,O.$$

Hydroäthylcedriret.

Die Hydrirung des Aethylcedrirets gelingt am besten in alkoholischer Lösung mittelst eines Stromes von schwefligsaurem Gas oder einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure. Die Flüssigkeit entfärbt sich nach wenigen Augenblicken und bald scheiden sich lange, schneeweisse, seidegläuzende Nadeln der Hydroverbindung aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper leicht vollkommen rein. Er schmilzt, jedoch nicht ohne Zersetzung, bei etwa 176°. Die Hydroverbindung ist leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung

$$C_{20}\,H_{26}\,O_6 = \begin{matrix} C_6\,H_2\,(O\,C_2\,H_5)_2\,O\,H \\ \vdots \\ C_6\,H_2\,(O\,C_2\,H_5)_2\,O\,H. \end{matrix}$$

Im trockenen Zustande verändert sich der Hydrokörper nicht; feucht, namentlich bei erhöhter Temperatur, der Luft ausgesetzt, röthet er sich. Durch alle Oxydationsmittel, selbst die gelindesten, wird er rasch wieder in Aethylcedriret zurückverwandelt.

199. M. Salzmann und H. Wichelhaus: Ueber die Zersetzung des Braunkohlentheeröls in der Glühhitze.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Salzmann; im Anschlusse an die Mittheilung von HH. Liebermann und Burg.)

Die von den HH. Liebermann und Burg besprochene Umwandlung der mit Paraffin vorkommenden Kohlenwasserstoffe in Benzol u. s. w. scheint in Folge der Anregung des Vereins für Gewerbfleiss gegenwärtig an mehreren Orten studirt zu werden. Auch wir sind seit einiger Zeit damit beschäftigt und können zunächst bestätigen, was bezüglich der zu wählenden Antheile des Kohlenwasserstoff-Gemenges als zweckmässig erkannt wurde. Unter Anwendung von Holzkohle nach Lissenko erhielten wir die beste Ausbeute (4 pCt. unter 120° siedendes, Nitrobenzol lieferndes Oel) aus der zwischen 200 und 300° siedenden Fraction eines von B. Hübner in Zeitz bezogenen Braunkohlentheeröls.

Nicht so entschieden scheint uns die Frage wegen der festen Substanz, über welche die Dämpfe zu leiten sind; auf diesen Punkt werden wir daher noch zurückkommen, wenn unsere Versuche abgeschlossen sind.

Correspondenzen.

200. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 191, Heft 3) theilt zunächst Herr Erlenmeyer in einer Abhandlung „Zur Geschichte der Aethylenmilchsäure" Versuche mit, die er zur Darstellung der Aethylenmilchsäure hat anstellen lassen. Das Resultat dieser Versuche war, dass die aus Aethylencyanhydrin zu erhaltende Milchsäure identisch mit Hydracrylsäure ist und dass durch Erhitzen mit HJ daraus β-Jodpropionsäure entsteht. Hr. Erlenmeyer hat ferner gefunden, dass wenn man gleiche Moleküle absolute Blausäure und Aethylenoxyd während vier Tagen auf 50—60° erhitzt, Aethylencyanhydrin entsteht, welches er in reinem Zustande dargestellt hat. Es ist eine syrupartige Flüssigkeit die bei ca. 220° siedet.

Hr. O. Zeidler theilt in einer ersten Mittheilung seine „Untersuchungen über die im Rohanthracen vorkommenden Substanzen" mit. Hr. Zeidler hat die Trennung der verschiedenen Beimengungen des Anthracens von einander durch partielles Lösen in verschiedenen Lösungsmitteln versucht, und zwar wurde das Rohanthracen in Essigäther gelöst und nur der darin lösliche Theil weiter untersucht. Nach Verjagung des Lösungsmittels wurde der Rückstand erst mit 40 grädigem Weingeist, dann mit ungenügenden Mengen kalten, schliesslich heissen Benzols extrahirt und so vier verschiedene Fractionen gewonnen. Im ersten Auszug fand er Carbazol, in CS_2 unlöslich, und Phenanthren, Fluoren und einen bei 130° schmelzenden Kohlenwasserstoff, in CS_2 löslich. Im zweiten Auszug wurde gefunden: in kaltem Eisessig löslich ein bei 97° schmelzender Kohlenwasserstoff, von welchem er unentschieden lässt, ob er $C_{13}H_{10}$ oder $C_{14}H_{10}$ und ein Gemenge von Phenanthren und Pseudophenanthren sei; in kaltem Eisessig unlöslich ein bei 195° schmelzender Kohlenwasserstoff, den er Synanthren nennt und den er als mit dem Anthracen von Fritsche identisch betrachtet. Von diesem Kohlenwasserstoff wurde ein bei 175° schmelzendes Dibromid dargestellt und untersucht. Im dritten Auszuge wurde neben Anthracen ein bei 115° schmelzender und Pseudophenanthren genannter Kohlenwasserstoff aufgefunden, dessen Pikrinsäureverbindung bei 146° schmolz.

In einer zweiten Abhandlung theilt Hr. Zeidler mit, dass es ihm gelungen sei, ein Nitrosoderivat des Carbazols darzustellen, so dass die Imidnatur desselben dadurch bewiesen wird. Das Nitrosocarbazol krystallisirt in goldgelben, bei 82° schmelzenden Nadeln.

Hr. Wächter führt in einer theoretischen Abhandlung „über die Geschwindigkeit der Moleküle" aus, dass die Clausius'sche Formel

$$u = 485\, M \sqrt{\frac{T}{273\, \varrho}}$$

worin u die Geschwindigkeit der Gasmoleküle in Metern M ausgedrückt, T die absolute Temperatur (— 273°) und ϱ das specifische Gewicht des betreffenden Gases auf Luft bezogen ist, auch auf empirischem Wege gefunden werden könne.

Hr. C. Böttinger beschreibt ausführlich das durch Wasser aus der Anilbrenztraubensäure entstehende Zersetzungsproduct, welches er bereits ziemlich eingehend in den Berichten (X, 1517) mitgetheilt hat. Er nennt dies Product Anilnvitoninsäure und schreibt ihm die Zusammensetzung $C_{20} H_{20} N_2 O_5$ zu.

Die HH. Frerichs und Smith beschreiben zahlreiche Verbindungen des Didym und Lanthan. Eine vorläufige Mittheilung darüber hat Hr. Frerichs bereits in den Berichten (VII, 798) gegeben, ausserdem werden beschrieben: Didymplatinchlorid $2\,Di\,Cl_3 . Pt\,Cl_4 + 24\,H_2O$, dunkelorangefarbene Tafeln; Didymgoldchlorid $2\,Di\,Cl_3 . 3\,Au\,Cl_3 + 21\,H_2O$, gelbe, schnell zerfliessende Tafeln; Didymzinkbromid $2\,Di\,Br_3 . 3\,Zn\,Br_2 + 36\,H_2O$, röthlich braune, leicht zerfliessliche Nadeln; Didymnickelbromid $2\,Di\,Br_3 . 3\,Ni\,Br_2 + 18\,H_2O$, bräunlich, leicht zerfliesslich; Didymzinkjodid $2\,Di\,J_3 . 3\,Zn\,J_2 + 24\,H_2O$, gelbliche Tafeln, leicht zerfliesslich; Didymwasserstofffluorid $2\,Di\,F_3 . 3\,HF$, hellrosafarben (von Hermann und Cleve bereits dargestellt). Das Didymoxyd absorbirt bei dunkler Rothgluth Sauerstoff und es entsteht $Di_4 O_9$. Durch Glühen von Didymoxyd im Schwefeldampf erhielten die Verfasser Didymsulfid $Di_2 S_3$, welches gelb ist und in Säuren sich leicht unter H_2S-Entwicklung löst. Ferner werden beschrieben: Didymnitrat $Di(NO_3)_3 + 6\,H_2O$, grosse violette, in Weingeist leicht lösliche Krystalle; Didymzinknitrat $2\,Di(NO_3)_3 . 3\,Zn(NO_3)_2 + 69\,H_2O$, sehr leicht zerfliesslich; Didymnickelnitrat $2\,Di(NO_3)_3 . 3\,Ni(NO_3)_2 + 36\,H_2O$, grosse hellgrüne Tafeln; Didymkobaltnitrat $2\,Di(NO_3)_3 . Co(NO_3)_2 + 48\,H_2O$, dunkelrothe, äusserst zerfliessliche Krystalle; Didymnitrit bräunlich schwarze, klebrige Flüssigkeit, nicht analysirt; Didymhypochlorit $Di(OCl)_3$ fast farblose, dünne Tafeln; basisches Didymsulfat $Di_2(SO_4)_3 + 2\,Di(OH)_3$ gallertartiger durch NH_3 in Didymsulfatlösung hervorgebrachter Niederschlag; neutrale Didymsulfate 1) $Di_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$ aus stark saurer Lösung zu erhalten, rosafarben; 2) $Di_2(SO_4)_3 + 9\,H_2O$ aus wässeriger Lösung zu erhalten; Didymselenat $Di_2(SeO_4)_3 + 6\,H_2O$, rosenrothe Prismen; Didym-

selenit $Di_2(SeO_3)_3 + 6H_2O$ rosenrother Niederschlag, erzeugt durch Zusatz von Weingeist zu einer Mischung concentrirter Lösungen von Didymnitrat und seleniger Säure; Didymphosphate 1) $DiPO_4 + H_2O$, 2) $Di_2(HPO_4)_3$ beide weisse Niederschläge; Didympyrophosphat $Di_2(H_2P_2O_7)_3$ gleicht den vorhergehenden Salzen; Didymmetaphosphat $Di(PO_3)_3$ rosenrothes Pulver; Didymarsenat $Di_2(HAsO_4)_3$ blassrosa, gelatinöser Niederschlag; Didymphosphit $Di_2(HPO_3)_3$; Didymarsenit $Di_2(HAsO_3)_3$; Didymchromat $Di_2(CrO_4)_3$ körniges gelbes Pulver; Didymmanganat $Di_2(MnO_4)_3$ schwarzes Pulver, in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich; Didympermanganat $Di(MnO_4)_3 + 21H_2O$ röthlich braunes Pulver; Didymborat $Di_2(B_4O_7)_3$ weisser, gelatinöser Niederschlag; Didymmolybdat $DiH_3(MoO_4)_3$ blassrother, gelatinöser Niederschlag; Didymwolframat $Di_2(WoO_4)_3$ rosenrother, gelatinöser Niederschlag. Vom Lanthan sind dargestellt worden: Lanthanplatinchlorid $2LaCl_3 . 3PtCl_4 + 24H_2O$ orangefarbene, leicht lösliche Tafeln; Lanthangoldchlorid $2LaCl_3 . 3AuCl_3 + 21H_2O$ glänzende, hygroskopische Tafeln; Lanthanzinkbromid $2LaBr_3 . 3ZnBr_3 + 39H_2O$; Lanthannickelbromid $2LaBr_3 . 3NiBr_2 + 18H_2O$; Lanthanzinkjodid $2LaJ_3 . 3ZnJ_2 + 27H_2O$; Lanthanwasserstofffluorid $2LaF_3 . 3HF$; Lanthansulfid La_2S_3; Lanthanzinknitrat $2La(NO_3)_3 . 3Zn(NO_3)_2 + 69H_2O$; Lanthannickelnitrat $2La(NO_3)_3 . 3Ni(NO_3)_2 + 36H_2O$; Lanthanhypochlorit $La(OCl)_3$; Lanthansulfat basisches $La_2(SO_4)_3 + 2La(OH)_3$ und neutrales $La_2(SO_4)_3 + 6H_2O$; Lanthanselenat $La_2(SeO_4)_3 + 12H_2O$; Lanthanselenit $La_2(SeO_3)_2 + 9H_2O$, ferner Lanthanphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Arsenat, Phosphit, Arsenit, Chromat, Manganat, Permanganat ($21H_2O$), Borat, Molybdat, Wolframat in ihrer Zusammensetzung entsprechend den Didymverbindungen, endlich Lanthancyanid $LaCy_3$ und Lanthanplatincyanür $2LaCy_3 . 2PtCy_2 + 18H_2O$.

Hr. Zeisel hat das Verhalten des Acetylens gegen concentrirte Schwefelsäure untersucht. Bekanntlich soll sich dabei nach Berthelot Vinylsulfosäure bilden, welche in Vinylalkohol übergeführt werden kann. Es ist Hrn. Zeisel nicht gelungen, Vinylsulfosäure zu beobachten, wohl aber erhielt er in geringer Menge eine sehr stabile Sulfosäure, die er nicht hat analysiren können und die er für die sehr beständige Aethylendisulfosäure anspricht, entstanden durch Addition von $2H_2SO_4$ zu C_2H_2. Dagegen fand er die Behauptung Berthelot's, dass die von Lagermark und Eltekoff beobachtete Entstehung von Crotonaldehyd beim Durchleiten von Acetylen durch Schwefelsäure nur einem Gehalt desselben an Vinylchlorür oder -Bromür zuzuschreiben sei, völlig bestätigt. Denn wie er beobachtet hat, bleibt bei der Bereitung von Acetylen aus Aethylenbromid stets eine geringe

Menge Vinylbromür und ebenso entsteht stets in kleiner Quantität Vinylchlorür bei der Zersetzung des Acetylenkupfers durch Salzsäure. Er selbst hat, um völlig reines Acetylen zu gewinnen, dasselbe mehrere Male durch mässig stark erhitzte Röhren mit Natronkalk geleitet.

Endlich hält Hr. Erlenmeyer die von ihm früher durch Versuche bestätigte, von Linnemann geleugnete Zersetzung des acrylsauren Natriums durch schmelzendes Kali in essigsaures und ameisensaures Salz durch neue Versuche für vollkommen erwiesen. Zugleich macht er darauf aufmerksam, dass dem Eisenchlorid und Bleioxyd gegenüber die Acrylsäure sich völlig wie Essigsäure verhalte, dass acrylsaures Natron durch Natronlauge bei längerem Stehen kaum sich verändere und dass die irrthümliche Angabe Redtenbacher's, die Acrylsäure liefere bei langer Behandlung mit Basen Essigsäure, wahrscheinlich durch diese Gleichheit beider Säuren in ihren Reactionen gegenüber Fe_2Cl_6 und PbO veranlasst worden sei.

In Dingler's Journal (Märzheft 1) hält zunächst Hr. Ferd. Hurter die von Fr. Vorster aufgestellte Behauptung, dass der Glovertburm in den Schwefelsäurefabriken als Denitrationsapparat zu verwerfen sei, weil ein grosser Theil der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bis zu Stickstoff darin reducirt würden, gegenüber den Angriffen des Hrn. Lunge in allen Theilen aufrecht.

Hr. Gustav Bischof hat durch Versuche festgestellt, dass Wasser, welches durch Eisenschwamm filtrirt wird, von allen seinen organischen Substanzen oder vielmehr seinen Fäulnisserregern befreit wird. Er brachte auf den durchbohrten Boden eines Steingutgefässes ein Stückchen frisches Fleisch, füllte das Gefäss zu ca. $\frac{2}{3}$ mit Eisenschwamm und schliesslich mit Wasser. Das Gefäss, welches so eingerichtet ist, dass von Aussen her keine Keime zum Fleisch gelangen können, wurde in einen Kessel mit Wasser gebracht und darin allmählig bis zum Kochen des Wassers erhitzt, um die schon vorhandenen am Fleische haftenden Keime zu zerstören. Nach dem Erkalten wurde Wasser der Chelsea Company (London) durch das Gefäss ununterbrochen hindurchlaufen gelassen. Hr. Bischof verwendete für jeden Versuch zwei Gefässe, die vollkommen gleich hergerichtet und in vollkommen gleicher Weise behandelt wurden, nur dass in dem zweiten Gefässe statt des Eisenschwammes Thierkohle sich befand.

1) Nach 14tägiger Filtration zeigte sich das Fleisch in dem Gefäss mit Eisenschwamm vollkommen frisch, in dem mit Thierkohle im Beginn der Verwesung.

2) Nach vierwöchentlicher Filtration war das Fleisch in dem Gefäss mit Eisenschwamm vollkommen frisch, in dem mit Thierkohle weich und vollständig in Fäulniss übergegangen.

3) Der Eisenschwamm wurde, um zu erfahren, ob die Bakterien nur mechanisch zurückgehalten werden, durch Sieben von allen feineren

Theilen befreit. Nach vierwöchentlicher Filtration wurde das Fleisch frisch befunden u. s. w.

Es scheint daher Hrn. Bischof, dass die Bakterien dauernd unschädlich gemacht werden, wenn sie in Wasser durch Eisenschwamm filtriren. So blieb Gossenwasser, welches durch Eisenschwamm hindurchfiltrirt und in einer halbgefüllten, mit Kork verschlossenen Flasche dem Lichte ausgesetzt war, nach 5 Jahren noch vollkommen klar. Hr. Bischof schreibt die Wirkung des Eisenschwammes auf organische Substanz hauptsächlich einer Reduction des Eisenoxydhydrats zu Eisenoxydulhydrat zu, welches, durch den im Wasser befindlichen Sauerstoff wieder zu Oxydhydrat oxydirt, von Neuem zerstörend auf die organischen Substanzen wirken kann u. s. f. und er leitet die lange andauernde Wirkung des Eisenschwammes von dieser stets sich wiederholenden Oxydation und Reduction her.

---

201. R. Gerstl, aus London, den 28. März.

In der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft hatten wir die folgenden Mittheilungen:

J. B. Hannay: „Neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Cyaniden". Das zu untersuchende Cyanid wird in Wasser gelöst, die Lösung wird durch Ammoniak alkalisch gemacht und derselben Normalquecksilberchloridlösung unter fortwährendem Umrühren zugesetzt. Sobald alles Cyanid zersetzt worden ist, tritt beim geringsten Ueberschuss der Titrirflüssigkeit Opalescenz ein; er ist somit das Ende der Zersetzungsreaction leicht scharf zu bestimmen. Gegenwart von Cyanaten und Sulfocyaniden ist ohne allen Einfluss auf die Reaction; grössere Mengen von Ammoniak hingegen verhindern den Eintritt der Opalescenz.

M. M. P. Muir: „Ueber Wismuthverbindungen". Verfasser fand im Gange seiner Untersuchungen, dass die höheren Oxyde des Wismuths die Rolle von Säuren zu spielen vermögen; doch sind die Salze derselben höchst unbeständig, — sie verlieren ihre Basen (Alkalien) schon durch Waschen mit kaltem Wasser. Das Jodid des Metalles oxydirt sich viel langsamer als das entsprechende Chlorid und Bromid.

Otto N. Witt: „Aromatische Nitrosamine". (Cfr. diese Berichte XI, 755.)

Hr. J. Williams (Mitglied der bekannten Chemikalien-Firma Hopkins & Williams) zeigte eine grössere Menge aus Wintergrünöl dargestellter, schön krystallisirter Salicylsäure vor und ferner eine ansehnliche Quantität absolut reinen Methylalkohols.

In Bezug auf den letztgenannten Körper erwähnte Hr. Witt, dass man gegenwärtig in Paris Methylchlorid aus der in der Fabrikation

von Runkelrübenzucker als Nebenprodukt auftretenden Vinasses in grossen Mengen darstelle.

Anlässlich der glücklichen Resultate der Comprimirversuche von Pictet und Cailletet haben einige wissenschaftliche Journale auf ältere Arbeiten in dieser Richtung aufmerksam gemacht und eines derselben giebt an, dass im Jahre 1823 ein Hr. Perkin [1]) atmosphärische Luft und andere gasförmige Körper unter einem Druck von 1100 Atmosphären flüssig gemacht hätte.

---

202. H. Schiff, aus Turin, den 6. April 1878.

F. Selmi hat seine in den letzten sechs Jahren gesammelten Erfahrungen über Cadaveralkaloide, welche er jetzt als „Ptomaïne" (von πτωμα Leichnam) bezeichnet, in einer besonderen Schrift „*Sulle ptomaine od alcaloidi cadaverici e lore importanza in tossicologia*" (*Bologna* 1878) übersichtlich zusammengestellt. In praktischer Weise an das übliche Verfahren zur Abscheidung giftiger Alkaloide sich anschliessend, giebt Selmi an, welche Ptomaïne durch Aether aus saurer oder aus alkalischer Flüssigkeit, welche durch Chloroform oder durch Amylalkohol ausgezogen werden und ferner, welche Ptomaïne in den so extrahirten Massen oder in den sie begleitenden Fettsubstanzen noch enthalten sein können. Für jede Abtheilung werden die bei den Ptomaïnen besonders zu berücksichtigen Reactionen angegeben. In einem besonderen Capitel werden die flüchtigen Ptomaïne behandelt und namentlich eine auch von anderen Forschern schon mehrfach beobachtete dem Coniïn ähnliche, oder mit demselben isomere Substanz, deren Bildungsweise eingehender discutirt wird. Es werden dann die Reactionen einzelner Ptomaïne oder von Gruppen derselben mit den Reactionen einiger Pflanzenalkaloïde verglichen, womit sie besonders grosse Aehnlichkeit zeigen, namentlich mit Morphin, Codeïn, Atropin und Delphinin. Selmi begnügt sich nicht damit hervorzuheben, dass bei gerichtlichen Untersuchungen leicht Irrthümer vorfallen können, sondern er zeigt, dass solche in mehreren Fällen bereits vorgekommen sind. In zwei in Italien Aufsehen erregenden Todesfällen, welche dann zu Anklagen auf Vergiftung führten, hatten die ersten Expertisen sich für Vergiftung mit Delphinin und Morphin ausgesprochen, während die zweiten von F. Selmi, unter Zuziehung des Physiologen Vella ausgeführten Expertisen, auch nicht eine Spur jener Alkaloide, sondern nur täuschende Ptomaïne ergaben. In Folge

---

[1]) Die Originalmittheilung, „*On the Compressibility of Water, Air and other Fluids*", findet sich in Thompson's *Annals of Philosophy*, 1823, Vol. VI. [New Series], p. 66.

dieser Untersuchung widmet dann Selmi (*Acad. di Bologna* (3) *Vol. VIII*) der Abscheidung und Erkennung des Morphins und dessen Unterscheidung von Cadaveralkaloiden eine besondere Abhandlung, in welcher als Anhang auch noch das Verhalten anderer Pflanzenalkaloide zu einzelnen Reagentien besprochen wird. Codeïn, zu faulenden Eingeweiden gesetzt, konnte nach einem Monat nicht mehr aufgefunden werden.

F. Selmi hebt hervor, in welcher Weise der Nachweis giftiger Pflanzenalkaloide durch die Entdeckung der Cadaveralkaloïde eine schwierigere Aufgabe geworden sei, aber er gelangt doch zu dem Schluss, dass vorerst jener Nachweis immer noch mit grösstmöglicher Sicherheit geliefert werden könne, sobald man mit der nöthigen Vorsicht verfahre, auf die wiederholte Reinigung der etwa abgeschiedenen Alkaloide die grösste Sorgfalt verwende und die charakteristischen Differentialreactionen, sowie die von ihm als neu vorgeschlagenen, passend auszuwählen und anzuwenden verstehe und überhaupt bei allen Reactionen nur stets vergleichend verfahre. Die vorliegenden Abhandlungen sind, wie auch die früheren einschlagenden Veröffentlichen Selmi's, reich an Einzelbeobachtungen, welche sich einer Darstellung in einem kürzeren Auszug entziehen. Bei der Genauigkeit, womit Selmi arbeitet und bei der Genauigkeit seiner Angaben über Bereitung und Anwendung der von ihm als neu vorgeschlagenen Reagentien, möge aber ein eingehendes Studium seiner Abhandlungen allen sich für Toxikologie interessirenden Chemikern angelegentlichst empfohlen sein.

F. Rosetti (*Istituto veneto Ser. V, Vol. IV*) hat mit den schon früher (siehe diese Berichte X, S. 2054) von ihm angewandten Mitteln weitere Messungen von Flammentemperaturen ausgeführt. Bei den einzelnen Flammen giebt Rosetti die in den verschiedenen Zonen derselben beobachteten Temperaturen an; ich begnüge mich indessen im Folgenden nur die im heissesten Theil der Flammen beobachteten Maxima zusammenzustellen. Gasflammen sind bei stärkerem Gasdruck allerdings viel grösser, aber die entsprechenden Flammenzonen zeigen doch nahezu dieselbe Temperatur und bei bedeutend verschiedenem Druck ist die Temperaturdifferenz kaum grösser als 20°. In einem kräftigen Bunsenbrenner treten auf 1 Vol. Gas etwa 2.2 Vol. Luft zu und das Temperaturmaximum ist 1360°. Bei Zutritt von grösseren oder geringeren Luftmengen ist die Temperatur niedriger; bei gleichen Volumen von Gas und Luft nur 1150°. Für im unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannte Mischungen von Gas und Stickstoff oder Kohlensäure wurden folgende Temperaturen beobachtet.

1 Vol.	Gas	und	1 Vol.	Stickstoff			1180°
1 -	-	-	1½ -	-			1240
1 -	-	-	2 -	-			1150
1 -	-	-	2½ -	-			1080
1 -	-	-	3 -	-			1040
1 -	-	-	4 -	-			960
1 -	-	-	½ -	Kohlensäure			1190
1 -	-	-	⅔ -	-			1170
1 -	-	-	1 -	-			1100
1 -	-	-	1½ -	-			1020
1 -	-	-	2 -	-			880
1 -	-	-	3 -	-			780.

Der Stickstoff, dessen specif. Wärme bei gleichem Volum nur 0,71 von derjenigen der Kohlensäure ist, kühlt also die Flammen viel weniger ab. Ferner wurde noch beobachtet:

in einem Stearinlicht	940°
in einer Locatellilampe	920
Petroleumlampe ohne Cylinder	
im leuchtenden Theil	920
im russenden Rand	780
Petroleumlampe mit Cylinder	1030
Alkohollampe (Alkohol von 0,912) . . .	1170
- (- - 0,822) . . .	1180.

Es ist in der That auffallend, dass so grosse Differenzen im Alkoholgehalt und die Verdampfung entsprechend grösserer Wassermengen nicht grössere Differenzen in den erzeugten Temperaturen bewirken. Hätten am Ende unsere Hausfrauen doch Recht, wenn sie so manches Mal, gegen unsere Einsprache, ihren Weingeistvorrath durch Wasserzusatz vermehrten „weil er ja doch brennt"?

Für Temperaturen bis zu 2000° empfiehlt Rosetti ein aus Platin und Retortenkohle zusammengesetztes thermoelektrisches Pyrometer, bemerkt aber dabei, dass ein solches Element sich sehr leicht verändere und durch Ueberkleidung mit zusammengesintertem Kaolin nicht gehörig geschützt werde. Er deutet an, dass die Einführung der Berührungsstellen in dünne Porzellanröhrchen wohl ein haltbareres Instrument liefern würden.

Betreffs einer in diesen Berichten XI, S. 496 von A. Claus und R. Weiss gegebenen Berichtigung einer im Jahre 1872 von D. Amato gemachten Angabe bezüglich der Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther ist zu bemerken, dass Amato seine erste irrige Angabe über eine in geringer Menge auftretende, bei 190 — 191° schmelzende und für Dicarbaminessigsäure angesprochenen Substanz bereits im Jahre 1873 (diese Berichte VII, S. 81) corrigirt hat. Als

Hauptprodukt der Reaction wurde, wie auch von Claus und Weiss, Oxalsäure, Essigsäure, wahrscheinlich Glycolsäure und ausserdem Malonsäure aufgefunden, während die krystallinische Substanz später als Allophansäureäther erkannt wurde, dessen Bildung einer in dem Cyankalium noch erhaltenen geringen Menge von Kaliumcyanat zuzuschreiben ist. Die Differenzen zwischen den für die s. Z. gegebene Formel gut stimmenden Analysen und der Zusammensetzung des Allophansäureäthers sind allerdings unerklärt geblieben.

D. Tommasi (Istituto lombardo Ser. II, Vol. XI) bespricht die Einwirkung von Platinschwamm, Kohlenpulver etc. auf Gasgemenge. Die hierdurch hervorgebrachten Verbindungswirkungen seien nicht dadurch erklärbar, dass die Gase sich in diesen Körpern in stark condensirten Zustand befänden. Einzelne Beispiele lehrten und es sei auch allgemein anzunehmen, dass zu Flüssigkeiten condensirte Gase eher weniger leicht auf einander einwirken. Die Wirkung fein vertheilter Körper sei aber darauf zurückzuführen, dass jene Condensation mit Freiwerden von Wärme verbunden sei, welche letztere den Verbindungsvorgang einleite und dieser sei wieder eine weitere Quelle von Wärmeentwicklung. Ein Gas, welches mit zwei anderen, unter dem Einfluss von Platinschwamm Verbindungen bilden könne, verbinde sich vorzugsweise mit demjenigen, welches einen grösseren Absorptionscoëfficienten für Platin habe, also bei seiner Verdichtung mehr Wärme frei werden lasse. Letzterer ist z. B.:

für Wasserstoff	=	1.75
- Sauerstoff	=	9.35
- Kohlenoxyd	=	9.42
- schweflige Säure	=	65.00

und so sei zu erwarten, dass in Gemischen der beiden ersteren mit schwefliger Säure oder mit Kohlenoxyd vorzugsweise nicht der Wasserstoff, sondern diese beiden letzteren Gase oxydirt wurden, wie es für Kohlenoxyd in der That nachgewiesen sei. Die sog. katalytischen Wirkungen fein vertheilter Körper seien im Allgemeinen auf gleichzeitig auftretende Wärmewirkungen zurückzuführen und müssten in diesen letzteren ihre Erklärung finden.

A. Cossa (Acad. dei Lincei S. III, Vol. 2) theilt lithochemische Untersuchungen bezüglich der Insel Vulcano mit. Nach einer kurzen Uebersicht über die in dieser Hinsicht von anderen Forschern früher gegebenen Mittheilungen bespricht er zunächst die im Alaun von Vulcano sich vorfindenden relativ grossen Mengen von schwefelsaurem Cäsium, Rubidium, Thallium und Lithium, wahrscheinlich ebenfalls als Alaune. Abgesehen von dem auf Elba übrigens nur in geringen Mengen sich vorfindenden Pollux, sei der Alaun von Vulcano das ergiebigste Material für die Abscheidung von Cäsium und Rubidium. Nach einigen vorläufigen Versuchen mit den über den Alaunlagern

anstehenden Felsarten, ist es Cossa wahrscheinlich, dass diese Gesteine das Cäsium und Rubidium als Silicat enthalten und dass sich der Alaun aus diesen Silicaten durch die Einwirkung saurer Dämpfe erst allmälig bilde. Auch eine auf dem Boden des Kraters sich ansammelnde röthliche, poröse, krystallinische Masse enthält eine reichliche Menge von Sulfaten von Lithium, Cäsium und Thallium, nur Spuren von Rubidium und von Kalium, ausserdem aber Borsäure, Chlorammonium, Schwefel, Schwefelarsen und Schwefelselen. Die beiden letzteren Stoffe wurden auch in den anstehenden Felsarten aufgefunden. Bezüglich der Scheidung von Cäsium und Rubidium von einander erhielt Cossa mittelst der Methode von Stolba (Zinnchlorid in salzsaurer Lösung) keine irgend genügenden Resultate. Eine weit bessere Scheidungsmethode bestehe in der Anwendung von Antimonchlorid in salzsaurer Lösung der gemengten Alaune. Antimoncäsiumchlorid scheide sich fast vollständig aus, während das entsprechende Rubidiumdoppelsalz vollständig in Lösung bleibe. In den Gasen, welche sich aus einem in der Nähe des Vulkans befindlichen sehr gasreichen Mineralwasser entwickeln, wurde in 100 Volumen 79 Vol. Kohlensäure, 20.5 Vol. Stickstoff und 0.5 Vol. Sauerstoff gefunden. In einem Kilogr. Alluminit von Tolfa, welcher zur Gegenprobe in gleicher Weise verarbeitet wurde wie der Alaun von Vulcano, konnte weder Cäsium, noch Rubidium noch Thallium aufgefunden werden. Die Abhandlung enthält noch lithologische Einzelnheiten, auf welche hier nicht näher einzugehen ist.

---

203. Bericht über Patente.

Fried. Gutzkow in San Francisco, Cal. Darstellung von Soda. (Ver. St. P. 198293, v. 29. Aug. 1877.) Aus einer Lösung von schwefligsaurem Kalk wird mittelst Natriumsulfats Gyps gefällt. Aus der Natriumbisulfitlösung wird durch Destillation die Hälfte der schwefligen Säure gewonnen. Durch Behandlung des Sulfits mit Aetzkalk wird Natriumhydratlösung erhalten.

B. C. Molloy u. J. D. Warren in London. Gewinnung von Salpetersäure. (Engl. P. 1958, v. 18. Mai 1877.) Die Gase, welche sich bei der Anwendung von Salpetersäure zu metallurgischen und Oxydationsprocessen entwickeln, werden in einen Thurm aus glasirtem Steinzeug geleitet, an dessen oberem Ende ein Schauer von Dampf und fein zertheiltem Wasser von 100° eintritt. Zugleich ist für den nöthigen Luftzutritt gesorgt. Die zu Salpetersäure oxydirten Gase werden am unteren Ende des Thurmes in wässriger Lösung gesammelt.

J. E. Sherman in Boston. Raffiniren von Eisen und Stahl. (Engl. P. 2031, v. 24. Mai 1877.) Zu der Charge eines Siemens-Mar-

tin-Ofens von Gusseisen und altem Schmiedeisen, von welch' letzterem weit mehr genommen werden kann, als gewöhnlich, setzt der Erfinder eine — etwas kostbare — Mischung von 400 Gr. Jodnatrium, 400 Gr. Bromnatrium, 800 Gr. Chlorammonium und 200 Gr. Schwefelantimon. Kalt- und Warmbrüchigkeit des Eisens sollen dadurch vollständig beseitigt werden.

Wade Hampton Smith in Birmingham. Herstellung von Panzerplatten. (D. P. 862, v. 27. Sept. 1877.) Die Widerstandsfähigkeit von Panzern wird erhöht, wenn die Platten aus Materialien bestehen, die in ihrer Widerstandsfähigkeit wechseln, z. B. Eisen und Stahl. Der Erfinder stellt solche Platten her, indem er schmiedeiserne Platten in einem Ofen aufrecht stehend zwischen Holzkohlenpulver verpackt, so dass eine gewisse Schicht derselben in der Hitze Kohlenstoff aufnimmt, oder indem er gusseiserne Platten mit decarbonisirenden Materialien — Metalloxyden — umgiebt.

Aug. Ponsard in Paris. Ofen zur Fabrikation von Stahl und anderen geschmolzenen Metallen. (D. P. 842, v. 5. Aug. 1877.) Die Patentansprüche lauten auf: 1) Die Anordnung einer Sohle, welche sich um eine schiefe Axe im Zapfen drehen und in einen Ofen einführen lässt, in Verbindung mit Blasedüsen nahe am Boden der Sohle, so dass man Luft, Gas und andere Stoffe je nach der Stellung, welche man der Sohle giebt, entweder in die geschmolzene Masse oder auf deren Oberfläche leiten kann. 2) Die Anordnung des Apparates mit drehbarer Sohle und Blasedüsen, welche nahe am Boden der Sohle angebracht sind, wobei der Gas- und Luftstrom durch den hohlen Zapfen des Apparates zugeleitet wird.

Const. Fahlberg in Baltimore. Behandlung von Zinksulfat. (Ver. St. P. 200134, von 10. Jan. 1877.) Aus der Zinksulfatlösung wird mittelst Natriumbicarbonats Zinkcarbonat gefällt. Aus der Lösung wird durch ein Ammoniaksoda-Verfahren wieder Natriumbicarbonat gewonnen, so dass das Verfahren ein continuirliches wird.

N. B. Abbott in New York. Concretpflaster. (Ver. St. P. 198280, v. 12. Oct. 1877. Es werden 35 bis 45 Gallons flüchtigen Asphalts mit 12 bis 16 Gallons fester Petroleumrückstände (Petr. waxtailings) bei 400° zusammengemischt und Sand, Kies und dergl., auf 300° erhitzt, zugesetzt.

Cl. Didden in Washington. Schwarzer Mörtel. (Ver. St. P. 199420, v. 11. Dec. 1877. Pulverisirter Graphit wird mit Kohlenstaub gemischt und zu Kalk, Portlandcement und dgl. hinzugesetzt.

S. Fowler in Westfield, Mass. Explosivstoff. (Ver. St. P. 200272, v. 13. Apr. 1877. Es ist der Zusatz von Ammoniumnitrat und Natriumsulfat zu einem Explosivkörper patentirt.

Prosper Rolland in Remollon. Mittel zum Feuerlöschen. (Engl. P. 1875, v. 14. Mai 1877.) Dem Spritzenwasser wird eine

starke Lösung (?) von 7 Th. Eisensulfat, 2 Chlornatrium und 1 kohlensaurem Kalk zugesetzt.

H. Dewhurst in Huddersfield. Beizen von wollenen und halbwollenen Geweben und ihre Vorbereitung zum Bedrucken. (Engl. P. 2197, v. 6. Juni 1877. Die Gewebe werden in einem geschlossenen Raume ein paar Minuten lang der Einwirkung von feuchter Luft und Chlorgas ausgesetzt.

G. Goodwin in Quebec. Gerben von Leder. (Ver. St. P. 199054.) Die enthaarten Häute werden erst 48 Stunden lang mit Schwefelsäure getränkt und dann mit einer Gerbflüssigkeit behandelt, welche aus 2 Pfd. Alaun, 2 Pfd. Japonica, 3 Pfd. Kochsalz und 10 Gallons Wasser besteht.

Ch. Tinnerholm in New York. Gerbematerial. (Ver. St. P. 200108, v. 1. Aug. 1877. Dasselbe besteht aus Perurinde, Catechu, Glaubersalz, Weinstein, Zinnoxyd und Alaun.

D. R. Meldrum und G. H. Cail in London. Antikesselsteinmittel. (Engl. P. 1969, v. 19. Mai 1877.) Lederabfälle und dgl. werden erst in einem Ofen auf 400° erhitzt und dann mit Kalk- oder Natronlösung gekocht. Oder es werden gerbsäurehaltige Pflanzenstoffe einfach mit Wasser gekocht. Die Lösungen werden in den Dampfkessel gegossen.

J. H. Morgan in London. Desinfectionsmittel. Der Erfinder mischt 2 Pfd. Zinksulfat, 1 Pfd. Chlornatrium, ½ Pfd. Kupfersulfat und ¼ Unze Kaliumchromat in Wasser und bedient sich der Lösung.

G. Munger in Rochester N.-Y. Schmiermittel. (Ver. St. P. 198664.) Das Mittel besteht aus Petroleum, Graphit, Japanwachs, Talg und Soda.

P. Sweeney und W. Cooper in New York, Schmiermittel. (Engl. P. 2098 v. 30. Mai 77.) Die angegebenen Recepte enthalten 1) Graphit 8 Th., Collodium, in Aether-Alkohol gelöst, 1 Th.; 2) Graphit, Collodium und Kampher; 3) Graphit, Collodium und Quecksilber; 4) Graphit, Collodium und Papiermasse.

J. Sowden und H. Pike in Bradford, Mittel zum Einfetten von Wolle. (Engl. P. 2185, v. 5. Juni 1877.) Kartoffeln werden mit Wasser zu Brei gekocht. Zu der Flüssigkeit wird Seife, Ammoniak und Gallipoli-Oel gesetzt.

Clark Johnston in Rochester N.-Y. Schmiermittel, (Ver. St. P. 199913) besteht aus Petroleum, Palmenwachs, Graphit, Petroleumrückständen und Alkali.

R. W. Barnard in Fayette, Jowa. Verfahren um ranzige Butter zu reinigen. (Ver. St. P. 198334 v. 12. Oct. 1877.) Die Butter kommt in eine Lösung von Natriumbicarbonat (*Saleratus*), Kochsalz

und Zucker, wozu eine Lösung von Weinsäure gesetzt wird, und wird damit verarbeitet.

Fabien Jourdes in Paris, Antiseptisches Mittel. (Ver. St. P. 198209, v. 1 Nov. 1877.) Dasselbe besteht aus gleichen Theilen Kalialaun, Gyps und Borax.

T. H. Larmouth in Tunbridge Wells, Nicht-alkoholisches Getränk (*Temperance beer*). (Engl. P. 1917, v. 16. Mai 1877.) Der Erfinder benutzt Abkochungen oder Extracte von Hopfen, Gerste, Hafer, Weizen, Tapioca und Gelatine, als süssenden Stoff Zucker und als Farbstoff für Ale Caramel, für Stout und Porter geröstetes Malz.

Jules Savary in Paris. Automatisch wirkender Destillirapparat zur Herstellung starker, fuselfreier und ätherfreier Destillate. (D. P. 607, v. 19. Aug. 1877). Ohne Zeichnung nicht verständlich.

J. Huddleston in Boston, Thermometer. (Ver. St. P. 199442, v. 14. Jan. 1877.) Die Kugel und ein Theil der Röhre werden dadurch widerstandsfähiger gemacht, dass sie mit einer Schicht Silber oder Kupfer versehen werden.

A. W. Sangster in Buffalo, Ozonapparat. (Ver. St. P. 199997, v. 29. Oct. 1877.) Das Ozon wird durch die langsame Oxydation von Phosphor, welcher theilweise mit Wasser bedeckt ist, erzeugt. Der Phosphor befindet sich in einer flachen auf Wasser schwimmenden Schale, aus welcher eine Röhre hervorragt zum Hineinbringen von beschwerenden Stoffen. Die Dämpfe sammeln sich in einer grossen Glasglocke, aus der das Ozon unten durch den ringförmigen Raum entweicht, der zwischen derselben und dem äusseren das Ganze enthaltenden Gefäss bleibt. Die Glasglocke wird durch Federn, die an diesem Gefäss befestigt sind, in verticaler Lage gehalten.

Berichtigungen.

Heft 1, Seite 151, Zeile 18 v. o. lies: „Kohlenwasserstoffe“ statt „Kohlenhydrate“.
- 3, - 291, - 8 v. u. lies: „58.6 u. 57.3“ statt „68.6 u. 67.8“.
- 4, - 382, - 6 v. u. lies: „von Thonerde und Kalk“ statt „von Porzellan oder Platin“.
- 4, - 382, - 4 v. u. ist „Porzellan“ zu streichen.
- 4, - 383, - 16 v. u. lies: „Graphittiegeln“ statt „Graphitkugeln“.
- 5, - 522, - 6 v. o. lies: Prud'homme“ statt „Proudhomme“.
- 6, - 608, - 8 u. 9 v. u. lies: „Dieselben Mittel lassen auch“ statt „Dieselben lassen“.
6, - 610, - 20. v. o.: Bei „Die sonst fertigen“ beginnt ein neuer Absatz.

Nächste Sitzung: Montag, 29. April 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 29. April 1878.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, nämlich die Herren: Prof. A. Ladenburg aus Kiel und Prof. L. Nilson aus Upsala. Der Münzinspector, Hr. Munscheid, erläutert darauf eine neue Construction eines Schmelzofens.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Hoogewerff, Lehrer an der höheren Bürgerschule in Rotterdam;

Dr. Aug. Clemm, Director d. bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.;

Prof. Rud. Witthaus, New York;

Dr. Aug. Běloboubek, Assist. am chem. Univ.-Laborat. in Prag;

Paul Juncker, Lehrer in Dülken.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. F. A. Falk, Professor in Kiel (durch A. Emmerling und C. Liebermann);

Dr. Herm. Endemann, 128 Worth Street, New-York U.S.A.
Dr. Georg A. Prochazka, 162 Second Avenue, (durch A. Behr u. G. E. Moore);

Adolf Peters, Chemiker in d. landwirthschaftl. Versuchsstation in Hildesheim (durch Th. Peters und F. Tiemann);

Arthur Pearson Luff, Demonstrator of Chemistry in St. Mary's Hospital, Medical-School Paddington, London (durch C. R. Alder-Wright und F. Tiemann);

Carl Küffner, Zuckerfabrik in Diószegh [Ungarn] (durch Eug. Sell und F. Tiemann);

Edmund Mahn, Chem. Fabrik in Pommerensdorf bei Stettin (durch A. Bollert und Jul. Philipp);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Eichhorn. Ueber die Einwirkung humusreicher Erden auf Salze, besonders phosphorsauren Kalk. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Chr. Rump. Studien über die Benzoë und einige damit verwandte Harze. Hannover 1878. (Vom Verf.)

O. G. Landgrebe. Ueber Verbindungen des Cyans mit organischen Basen. Inaug.-Dissert. Berlin 1878. (Vom Verf.)

O. Jacobsen. Beiträge zur Chemie des Meerwassers. (Vom Verf.)

Alf. Cossa. Richerche chimiche su minerali e roccie dell' isola di Vulcano. Sep.-Abdr. Roma 1878. (Vom Verf.)

L. Roesler. Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg. Heft II. Beiträge zur Klärung und Conservirung des Weines von L. Weigert. Wien 1878. (Vom Herausgeber.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

204. A. Ladenburg: Untersuchungen über den absoluten Siedepunkt.

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

I. Vorlesungsversuche.

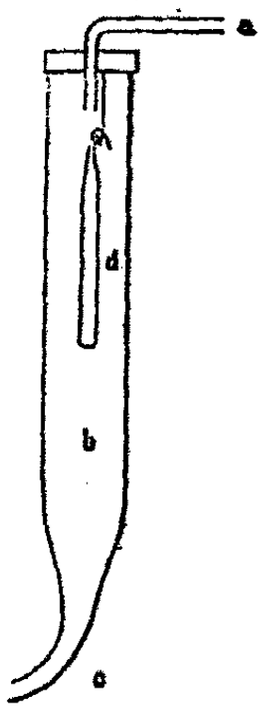
Obgleich die Versuche von Cagniard Latour, Drion, Wolf, Mendelejeff und Andrews von grosser Wichtigkeit für das Verständniss der Beziehungen zwischen Dampf- und Flüssigkeitszustand sind, so scheinen sie doch von den Chemikern kaum beachtet worden zu sein. Da es nun aber sehr wünschenswerth ist, in die Vorlesungen über allgemeine Chemie die wichtigsten Sätze der kinetischen Gastheorie aufzunehmen, so wird man nicht umhin können, die Beziehungen zwischen Volum und Druck bei Gasen und Dämpfen eingehend zu behandeln. Man wird sich nicht mit dem Mariotte'schen oder besser Boyle'schen Gesetze begnügen, man wird die Bedeutung der Isothermen auseinandersetzen und dann also auch Andrews interessante Versuche besprechen müssen, was nothwendig die Behandlung der Erscheinungen beim kritischen Punkt oder absoluten Siedepunkt mit sich bringt.

Bekanntlich sind über diese Erscheinungen verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, was es doppelt wünschenswerth macht, eine einfache und ungefährliche Methode zur Beobachtung derselben zu besitzen und solches wurde mit den einfachsten Mitteln erreicht[1]). Die

[1]) In der Sitzung machte mich Hr. A. W. Hofmann auf von Lennoir angefertigte Röhren aufmerksam, welche theilweise mit flüssiger Kohlensäure gefüllt sind und auch zu Vorlesungszwecken benutzt werden können.

folgenden Versuche sind gemeinschaftlich mit stud. Wundt ausgeführt und ich glaube, dass jeder, der dieselben wiederholt, über die Deutung der hauptsächlichsten Erscheinungen nicht mehr in Zweifel sein kann.

Wir benutzten zu unseren Versuchen Glasröhren von etwa 2—3 Mm. Glasstärke und 1—4 Mm. lichter Weite. Dieselben wurden zum vierten Theil bis zur Hälfte mit niedrig siedenden Flüssigkeiten wie SO_2, NO_2, Cl_2 und Aether gefüllt, dann oben zugeschmolzen, nachdem die Luft durch Kochen möglichst ausgetrieben war. Das Erhitzen geschah meist im Anilindampf und die Beobachtungen wurden aus einem andern Zimmer mittelst eines Fernrohrs ausgeführt. Allerdings explodirte bisher nur ein einziges Rohr, doch wird Jeder mit grösserer Ruhe und Sicherheit beobachten, wenn er weiss, dass er keiner Gefahr ausgesetzt ist.



Der Apparat ist ohne Weiteres aus nebenstehender Zeichnung verständlich. a steht mit einer kupfernen Destillirblase in Verbindung, welche den Anilindampf oder den Dampf einer andern hochsiedenden Flüssigkeit liefert. Die Röhre b ist oben durch einen Stopfen verschlossen, in welchen ein Draht eingeklemmt ist, an dem das zu beobachtende Glasrohr d hängt. Um dies bequem ausführen zu können, ist das obere Ende der Glasröhre zu einem kleinen Häkchen ausgezogen. Durch c strömt der Anilindampf nach dem Kühler und der Vorlage. Die Regulirung des Gaszuflusses unter der Destillirblase geschieht zweckmässig vom Orte der Beobachtung aus, um eine zu rasche Erhitzung der Röhre zu vermeiden und eine Beendigung des Versuchs in jedem Augenblick zu ermöglichen. Soll der Versuch in der Vorlesung gemacht werden, so wird der Apparat im Vorbereitungszimmer aufgestellt und die Beobachtung geschieht durch Fernröhre resp. Operngucker, falls geeignete Vorrichtungen vorhanden sind, geschieht die Darstellung durch Projection.

Die Versuche mit Schwefligsäureanhydrid haben ergeben, dass der absolute Siedepunkt desselben, der früher zu 140° angegeben wurde [1]) jedenfalls unter 182° liegt, denn die Flüssigkeit im Rohr verschwand beim Erhitzen im Anilindampf vollständig, gleichviel ob dasselbe zum vierten Theil oder zur Hälfte damit gefüllt war. Im letztern Fall kann man deutlich die Zunahme des Flüssigkeitsvolums beobachten und daran den grossen Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeiten nahe bei ihrem absoluten Siedepunkt demonstriren. Weiter lässt sich sehr schön die Abnahme von Cohäsion und Adhäsion mit steigender

[1]) Drion, Annales de Chimie et de Physique III, 56, 37.

Temperatur wahrnehmen: der Anfangs deutlich concave Meniskus wird schliesslich ganz horizontal, und die Steighöhe in einem in die Flüssigkeit tauchenden Capillarrohr nimmt merklich bis Null ab. Ist die Temperatur des absoluten Siedepunkts erreicht, so verschwindet die zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehende Trennungsfläche, das letzte Merkmal der bis dahin vorhandenen Flüssigkeit. Unterbricht man jetzt die Dampfzuführung, so dauert es einige Minuten bis das Rohr eine Veränderung zeigt, plötzlich bildet sich meist nahe dem Ort, wo der Meniskus verschwand, ein starker, deutlich begrenzter Nebel etwa 2—3 Cm. lang und in dem Nebel erscheint der Meniskus wieder, so dass also plötzlich wieder etwa $\frac{2}{3}$ des Rohrs mit Flüssigkeit erfüllt sind, an welcher Erscheinung sehr frappant demonstrirt werden kann, dass die latente Wärme der Flüssigkeit bei ihrem absoluten Siedepunkt Null ist.

Die auffallendste Erscheinung des ganzen Versuchs, die Bildung des Nebels, zeigt sich nur, wenn die Röhre viel Flüssigkeit enthält. War sie nur $\frac{1}{4}$ mit SO_2 angefüllt, so sammelt sich die Flüssigkeit tropfenweis im Rohr an. Der Nebel, der seiner ganzen Erscheinung nach dem Bläschendampf vergleichbar ist, also wohl durch eine Mischung von Flüssigkeit und Dampf zu Stande kömmt, ist insofern auffallend, als er nur an einer gewissen Stelle des Rohrs auftritt, wonach anzunehmen wäre, dass sich nur dort die beiden Aggregatzustände gemeinschaftlich vorfinden.

Lässt man den Anilindampf von unten auf das zugeschmolzene Rohr einwirken, indem man dies in ein, etwas Anilin enthaltendes, langes Glasrohr hängt und letzteres mit einer kräftigen Flamme erhitzt, so ist die Erscheinung insofern anders, als das Schwefligsäureanhydrid in starkes Sieden geräth. Eine ähnliche Beobachtung macht man auch, wenn man das ganze Rohr mit Flüssigkeit umgiebt und diese erhitzt, namentlich wenn letzteres rasch geschieht, da dann bedeutende Temperaturdifferenzen zwischen den verschiedenen Schichten vorhanden sind. Als wir das zur Hälfte mit SO_2 gefüllte Rohr in flüssigem Anilin erhitzten, stieg der Meniskus bis in die oberste Spitze des Rohrs, wo er verschwand und kam auch beim Erkalten ganz oben wieder zum Vorschein.

Ueber unsre Versuche mit NO_2 ist nicht viel zu berichten, wir können hier nur die schon von Drion gemachte Beobachtung bestätigen, dass sowohl die Flüssigkeit wie der Dampf von NO_2 bei höheren Temperaturen so dunkel werden, dass sie absolut kein Licht mehr durchlassen und dass somit jede Beobachtung unmöglich wird.

Das mit Chlor gefüllte Rohr enthielt etwa $\frac{1}{4}$ Flüssigkeit. Wir hatten dasselbe aus Chlorhydrat gewonnen, indem wir dies im zugeschmolzenen Rohr zerlegten und das freiwerdende Chlor über $CaCl_2$ trockneten. Das flüssige Chlor wurde in einer Kugel aufgefangen,

die andererseits in eine Capillare ausgezogen war. Nachdem die Zersetzung beendigt war, wurde die Spitze der letzteren abgebrochen und das flüssige Chlor in ein stark gekühltes, 2 Mm. weites und 3 Mm. starkes Glasrohr eingegossen und zugeschmolzen. Der absolute Siedepunkt des Chlors liegt verhältnissmässig hoch, denn weder im Wasser- noch Toluoldampf konnte dasselbe vollständig vergast werden. Beim Erhitzen in flüssigem Anilin wurde dies erst erreicht als das Anilin in lebhaftem Sieden war, auch im Anilindampf verschwand das flüssige Chlor vollständig [1]). Die Erscheinungen dabei sind denen für SO_2 angegebenen ähnlich. Zuerst stieg der Meniskus ein wenig, dann fing das Chlor zu sieden an, das Volum der Flüssigkeit nahm mehr und mehr ab, bis es schliesslich verschwand. Kurz vorher konnten wir die annähernde Gleichheit der Farbe von flüssigem und dampfförmigem Chlor beobachten. Beim Erkalten erscheint auch hier wieder ein Nebel, aus dem der Anfangs ganz horizontale Meniskus hervortritt, nachher bildet sich ein starker Chlorregen und das Niveau der Flüssigkeit steigt.

II. Methode zur Bestimmung des absoluten Siedepunkts [2]).

Mein Augenmerk musste jetzt, nachdem es sich gezeigt hatte, dass derartige Versuche so leicht ausführbar sind, darauf gerichtet sein, die Temperaturen, bei denen die vollständige Vergasung von Flüssigkeiten erfolgt, festzustellen. Derartige Versuche sind schon ausgeführt und sicher lässt die Bestimmung des kritischen Punkts der Kohlensäure durch Andrews, was Genauigkeit betrifft, Nichts zu wünschen übrig. Doch erfordert diese Methode einen complicirten Apparat, eine grosse Reihe von Beobachtungen und ist jedenfalls nur schwierig bei höheren Temperaturen ausführbar. Die Methode von Cagniard de la Tour, welche von Wolff und Drion in wenig veränderter Form wieder benutzt wurde, ist sicher nicht ungefährlich und wohl auch nicht fehlerfrei.

Ich habe um eine einfache, ganz ungefährliche und einigermaasen genaue Methode zur Bestimmung dieser Temperaturen zu erhalten, schon verschiedene Versuche gemacht, ohne behaupten zu können, meinen Zweck vollständig erreicht zu haben. Das Erhitzen in Flüssigkeitsbädern habe ich, da ohne fortwährendes Rühren eine gleichmässige Temperatur nicht zu erreichen ist, für unzweckmässig gehalten und bin nach einigen vergeblichen Bemühungen einstweilen bei einem Thermostat, der nach Bunsen's vortrefflichem Prinzip construirt ist, stehen geblieben. Es wurden zwei Thermometer angewendet, deren

---

[1]) Es wäre nicht undenkbar, dass das Chlor Spuren von Feuchtigkeit enthielte, welche den absoluten Siedepunkt erhöhten.

[2]) Auch bei diesen Versuchen bin ich durch stud. Wundt unterstützt worden, dessen Eifer und Geschicklichkeit ich hier rühmend anerkennen will.

Kugeln in der Nähe der zwei Röhrenenden aufgestellt waren und die in verschieden dickwandigen Glasröhren steckten. Die Ablesung geschah mittelst Fernröhren und die Erhitzung wurde so geleitet, dass die Thermometer, die bei raschem Temperaturwechsel bedeutende Differenzen zeigten, in der Nähe der zu beobachtenden Temperatur, auf welche etwa der Thermostat eingestellt war, nahe dieselbe Temperatur gaben. Als absoluter Siedepunkt kann die Temperatur angesehen werden, bei welcher die zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehende Trennungsfläche vollständig verschwunden ist, aber auch diejenige, bei welcher beim Erkalten der Nebel auftritt. Die erstere lässt sich des allmählichen Verschwindens des Meniskus wegen nicht so genau beobachten, als letztere, die übrigens nur wenig verschieden von jener gefunden wurde. Da ich die bis jetzt gefundenen Resultate noch nicht als endgültige betrachte, so begnüge ich mich mitzutheilen, dass wir den absoluten Siedepunkte von SO_2 bedeutend höher als Drion zwischen 157 und 161°, den des Chlors zu 148° und den des Aethers bei 196° gefunden haben [1]). (Cagniard Latour und Wolf gaben diesen bei 200° an.)

Ich habe auch schon begonnen, die Grösse der mannigfaltigen Fehler dieser Bestimmungen kennen zu lernen, doch sind diese Versuche noch nicht so weit gediehen, um jetzt schon eine Beschreibung zu gestatten. Ich behalte mir darüber eine ausführliche Mittheilung vor und beabsichtige nach Beseitigung der hauptsächlichsten Fehlerquellen die absoluten Siedepunkte einer grossen Zahl von Flüssigkeiten zu bestimmen.

---

205. W. Lange: Ueber die Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Ladenburg.)

Im 5. Bande (S. 568) dieser Berichte hat Hr. Professor Ladenburg die Resultate von Versuchen veröffentlicht, welche zur Beantwortung der Frage dienen, ob siliciumorganische Verbindungen sich in den Pflanzen finden möchten. Einen weiteren Beitrag zu dieser Antwort liefert das Folgende.

Ich stellte mir besonders zwei Aufgaben. Erstens sollte an einer Pflanze auf chemischem Wege wirklich nachgewiesen werden, welche

---

[1]) Bei einem Versuch mit Aether, in dem das Rohr zu etwa $\frac{5}{8}$ mit Flüssigkeit erfüllt war, stieg der Meniskus beim Erhitzen in die äusserste Spitze und war dort schon bei 190° verschwunden, während innerhalb starke Bewegung wahrnehmbar blieb. Hier wäre wohl anzunehmen, dass das ganze Rohr mit Flüssigkeit erfüllt war.

bestimmte Silicium verbindung im Safte sich findet; zweitens war zu untersuchen, von welcher Art die Verbindungen sein müssen, die der Cellulose wohl aller älteren pflanzlichen Gewebe als nicht zu entfernender Aschenbestandtheil eigenthümlich sind.

1) Zur Lösung der ersten Aufgabe verschaffte ich mir in grösserem Maasse wässrige Auszüge von sorgfältig gereinigten und dann zerkleinerten Exemplaren von *Equisetum hiemale*, unserer kieselreichsten Pflanze. Da der frische Saft der Pflanze stets deutlich sauer reagirte, welcher Umstand das Vorhandensein von kieselsauren Alkalien nicht erwarten liess, sah ich mich nach einem möglichst quantitativen Fällungsmittel für Kieselsäurehydrat aus sehr verdünnter Lösung um und fand dieses im Kalkwasser. Der wässrige Auszug der Schachtelhalme wurde durch Eindampfen concentrirt, durch Kochen möglichst von Eiweisskörpern befreit, mit essigsaurem Blei gereinigt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Kalkwasser im grossem Ueberschuss erzeugt in dem so präparirten Safte, unter gleichzeitigem Auftreten eines starken Trimethylamingeruchs, einen spärlichen, auf dem Filter zu einer Gallerte zusammenschrumpfenden bräunlichen Niederschlag, der sich feucht in verdünnten und concentrirten Säuren ohne Rest löst und aus der Lösung wieder durch überschüssige Kalilauge gefällt wird. Das Filtrat vom Niederschlage war frei von Kieselsäure. Getrocknet hinterliess der Niederschlag bei Lösungsversuchen in Salzsäure Kieselsäure in bröckeligem Zustande. Kohlenstoff und Stickstoff waren nicht nachzuweisen. Aufgelöst in Oxalsäure (zur Befreiung von beigemengtem kohlensaurem Kalk) und mit Kali wieder gefällt, ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht enthielt der Niederschlag neben Kieselsäure hauptsächlich Magnesia, daneben etwas Eisenoxyd, Thonerde und Spuren von Kalk. Niederschläge, die in verschiedenen Auszügen erzeugt waren, welche von zu verschiedenen Zeiten an demselben Orte gesammelten Pflanzen stammten, gaben gemäss der Analyse kein constantes Verhältniss von Kieselsäure zu Magnesia an die Hand, sondern liessen auf ein Gemenge von kieselsaurem Salz und freier Basis schliessen.

	I.	II.
SiO_2	43.14 pCt.	39.46 pCt.
MgO	56.86 -	60.54 -

Alle Niederschläge zeigten aber feucht die gleiche Löslichkeit in Säuren (Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure, sogar kohlensäurehaltigem Wasser). Nach den Untersuchungen von B. v. Ammon[1]) ist aber eine solche Löslichkeit in Säuren charakteristisch für die von ihm vermittelst des krystallisirten kieselsauren Natrons dargestellten Silicate der Erden, zu denen auch $(MgSiO_3)_3 + 5H_2O$ gehört, und

[1]) Jahresbericht 1862, Seite 140.

es entstand die Frage, ob der Niederschlag aus dem Pflanzensafte nicht ein Gemenge von metakieselsaurer Magnesia und Magnesiumhydrat sei, und ob sich Niederschläge mit derselben Eigenschaft nicht auch künstlich aus einem Gemenge von Kieselsäurehydrat und überschüssigem Magnesiasalz in saurer Lösung vermittelst Kalkwassers oder Kalilauge ausfällen lassen.

Der Versuch gelang fast immer, wenn ein Gemenge von sehr verdünnter salzsaurer Kieselsäurehydratlösung und überschüssiger schwefelsaurer Magnesia mit einem grossen Ueberschusse von Kalkwasser oder viel Kalilauge versetzt wurde. Die Niederschläge enthielten neben Magnesia reichlich Kieselsäure und zeigten die verlangte Löslichkeit. Chlorcalcium führte ebenfalls zum Ziele. Beim Auflösen des Niederschlages in viel Oxalsäure ging Kieselsäure in Lösung, oxalsaurer Kalk blieb zurück.

Merkwürdig ist die andere Rolle, welche Ammoniak im Gegensatze zur Kalilauge spielt. In den Lösungen aller Niederschläge, sowohl der aus dem Pflanzensafte, als auch der übrigen erzeugte Ammoniak stets einen Niederschlag anderer Natur, welcher bei abermaligem Auflösen flockige Kieselsäure hinterlässt, ein Umstand, der gerade zum Nachweis von Kieselsäure in solchen Lösungen benutzt werden konnte.

Uebrigens erzeugt auch in einer (frisch mit reinem Kali dargestellten) stark alkalischen Lösung von Kieselsäure jeder zugesetzte Tropfen von schwefelsaurer Magnesia sofort metakieselsaure Magnesia, wovon ich mich durch Analysen überzeugen konnte. Die Lösung des Niederschlages aber verhält sich gegen Ammoniak wie die übrigen.

In einem Vergleiche dieser Thatsachen wird man den Beweis finden müssen, dass das Silicium im Safte der untersuchten Pflanze in keiner andern Form als der einer sehr verdünnten Kieselsäurehydratlösung enthalten sein könne, als welche es auch von vielen Pflanzen aufgenommen wird [1]), wenn man nicht annehmen will, dass die Lösung der fraglichen Silicate in Säuren eine Zersetzung derselben nicht einschliessen würde.

2) Zur Untersuchung des zweiten Punktes hatte ich zunächst das nach dem Ausziehen zurückgebliebene und getrocknete Equisetenstroh durch Kochen zuerst mit 4 pCt. Schwefelsäure, dann mit 4 pCt. Kalilauge und Ausziehen mit siedendem Alkohol zu dem verarbeitet, was man Rohfaser nennt in der Hoffnung, eine solche mit hervorragendem Aschengehalte zu bekommen. Wider Erwarten betrug die Asche nur 0.32 pCt. aus Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd und Thonerde bestehend. Die sehr brüchige Faser löste sich fast ohne Rest in Kupferoxydammoniak auf, hatte nach dem Ausfällen mit Salzsäure

[1]) Sachs, Botanik, S. 618.

die Zusammensetzung der Hydrocellulose [1]) (trotz langen Glühens im Sauerstoffstrome) und lieferte 0.081 pCt. Asche in Gestalt schwärzlich glänzender Flecken im Porzellantiegel, welche kein Aufschliessen gestatteten. Mit Säure und Ammoniak war nichts zu extrahiren.

Um den in der Cellulose so allgemein vorkommenden geringen Aschengehalt des Näheren zu untersuchen und womöglich zu entfernen, beschloss ich die Cellulose eines bestimmten Pflanzengewebes mehrere Male in Kupferoxydammoniak aufzulösen. Gewöhnlicher Lindenbast wurde durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure und Kalilauge und Extrahiren mit siedendem Alkohol in einen in Kupferoxydammoniak löslichen Zustand gebracht. So präparirt enthielt er 0.21 pCt. Asche, wovon der fünfte Theil Kieselsäure, das Uebrige in erster Linie Kalk in zweiter Eisen mit Spuren von Thonerde war. Die Lösung des Bastes wurde zweimal durch Glaswolle filtrirt und mit Salzsäure die Cellulose ausgefällt, diese darauf zwei Tage lang gewaschen zuerst mit kochender Salzsäure, bis sich kein Kupfer mehr nachweisen liess, dann mit heissem Wasser, bis Silbernitrat keine Spur von Salzsäure mehr anzeigte. Die so gereinigte Masse löste ich darauf zum zweiten Male, wobei kein Rückstand zu bemerken war, filtrirte abermals zweimal und wusch nach dem Ausfällen abermals zwei Tage mit derselben Sorgfalt. Die Elementaranalyse ergab 44.1 pCt. C und 6.12 pCt. H (Cellulose verlangt 44.4 pCt. C und 6.24 pCt. H). 2½ Gr. der aus Vorsicht nicht pulverisirten Substanz wurden vor dem Gebläse im Platintiegel verascht. Ueberall, wo ein Bruchtheil verglimmte, blieb einer jener schwarzen Flecke, zum Zeichen, dass auch jetzt noch die anorganischen Bestandtheile ganz gleichmässig vertheilt waren. Die Wägung ergab 0.079 pCt. Asche, also kaum weniger als die einmal gelöst gewesene Cellulose von Equisetum. Fast die Hälfte (0.028 pCt.) bestand aus Kieselsäure, der Rest aus Eisen und Kalk, welcher letztere am meisten zurück getreten war.

Dieses zähe Haften der Aschenbestandtheile ist jedenfalls merkwürdig. Warum z. B. das Eisen, für welches die viele Ammoniakflüssigkeit als Fällungsmittel, die viele Salzsäure als Lösungsmittel dient, durch zweimaliges Lösen und Ausfällen (und die Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak ist doch eine wirkliche Lösung) [2]) nicht zu entfernen ist, scheint schwer begreiflich, da sich doch alles Kupfer radical aus dem Niederschlage beseitigen lässt. Man sieht hier leicht, wie viel und wie wenig aus solchen Lösungsversuchen geschlossen werden kann; denn bedürfen wir für das Haften des Siliciums einer besonderen Hypothese, so würde dies dem Obigen gemäss noch mehr für

[1]) Wahrscheinlich in Folge der Behandlung mit Schwefelsäure.
[2]) Cramer, Journal für practische Chemie Bd. 73, S. 1.

das Eisen gelten. Meine Ansicht ist daher, dass diese Menge von Aschenbestandtheilen in einer so gut wie unlöslichen Form in den Membranen sich vertheilt finden müsse, beim Lösen derselben in der schleimigen Flüssigkeit suspendirt bleibt, und auch beim Filtriren nur spurenweise zurück gehalten wird. Nur wenn wir für die Basen diese unlösliche Form voraussetzen, erklärt es sich, warum sie nicht ausgewaschen werden wie das Kupfer. Einer solchen Bedingung genügen aber besonders die schwer zersetzlichen Silicate, deren spurenweise Bildung in den Membranen der Pflanze ich daher annehmen möchte. Einmal gelöst gewesene Cellulose würde davon circa $\frac{1}{10}$ pCt. enthalten:

Fliesspapier	0.11 — 0.16 pCt.	(Ladenburg l. c.)
	0.11	(Erdmann)[1]
	0.12	(Lange)
Equisetum	0.81	"

Schliesslich habe ich noch Diffusionsversuche, angestellt mit dem gereinigten Equisetensafte, zu erwähnen, deren Resultate von denen Graham's insofern abweichen, als ein viel bedeutenderes Diffusionsvermögen der Kieselsäure in diesem Specialfalle sich herausstellte. Die Frage, ob dieses Vermögen in solcher Weise beeinflusst werden könne vielleicht durch andere mit der Kieselsäure in saurer Lösung sich befindende Verbindungen — ein Umstand, welcher für die Physiologie der Pflanzen von Interesse sein müsste — oder ihren Grund habe in der oben erwähnten Lösung von Silicaten in Säuren ohne Zersetzung, hoffe ich in einer späteren Mittheilung beantworten zu können.

Hrn. Professor Ladenburg sage ich für seine freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen aufrichtigen Dank.

---

206. E. Wundt: Derivate der Phenylendiamine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Ladenburg.)

Vor einiger Zeit[2]) veröffentlichte Professor Ladenburg die schöne Methode, durch Erhitzen der Orthodiamine mit Eisessig und Ameisensäure Aethenyl- und Methenylverbindungen darzustellen. Professor Ladenburg veranlasste mich, ähnliche Verbindungen herzustellen und für den schon in seinen Abhandlungen erwähnten und am Metamesitylen nachgewiesenen Unterschied zwischen Orthodiaminen einerseits, Meta- und Paradiaminen andererseits, neue Belege zu liefern.

Orthophenylendiamin[3]) vom Schmelzpunkt 100° erhitzte ich

---

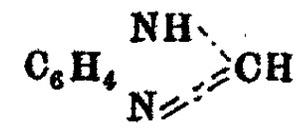
[1]) Journal für practische Chemie Bd. 76, S. 385.
[2]) Diese Berichte VIII, 677 und X, 1123.
[3]) Nach Walker und Zincke (d. Ber. V, 116) dargestellt.

5—6 Stunden am Rückflusskühler mit käuflicher reiner Ameisensäure. Nachdem die überschüssige Ameisensäure und das gebildete Wasser abdestillirt waren, musste ich das Thermometer entfernen, da es über 360° stieg, kleine Mengen des gebildeten Körpers waren jedoch schon bei dieser Temperatur übergegangen. Der sofort zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrende Körper, von dem fast theoretische Ausbeute erhalten wurde, scheint also nicht weit über 360° zu sieden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol lässt sich der Körper leicht reinigen, er schmilzt bei 167°. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde die Verbindung in sehr schönen Krystallen erhalten, deren Messung und optische Untersuchung ich noch nicht vollständig zu Ende geführt habe, ich werde später darüber Mittheilung machen.

Die Analyse des Körpers ergab

C	71.28	pCt.
H	5.22	-
N	23.52	-

Der Formel



entsprechen

C	71.12	pCt.
H	5.09	-
N	22.75	-

Der seiner Zusammensetzung entsprechende Name ist Methenylorthophenylendiamin.

Dasselbe zeigt die Eigenschaften einer Base, es löst sich leicht in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder abgeschieden. Das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Salz sind in Wasser und Alkohol so leicht löslich, dass eine Reinigung durch Umkrystallisiren schwierig ist. Analysirt wurde nur das salzsaure Salz, das mit einem Molekül Wasser krystallisirt. Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch, eine Chlorbestimmung gab 22.90 pCt. Cl, der Formel $C_6H_4N_2HCH, HCl$ entsprechen 22.98 pCt. Cl. Das aus der Lösung des salzsauren Salzes ausgefällte Platindoppelsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. 5.37 pCt. Wasser verlor das Salz beim Erhitzen auf 100°, zwei Moleküle Krystallwasser verlangen 5.26 pCt. Wasser. Der Formel $(C_6H_4N_2HCH, HCl)_2 PtCl_4$ entsprechend wurden folgende Werthe gefunden:

	Gefunden	Berechnet	
Pt	30.24	30.42	pCt.
C	26.45	25.92	-
H	2.37	2.17	-

Auch Goldchlorid gab einen Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure in federartigen, gelben Krystallen erhalten wurde, die kein Krystallwasser enthalten. Die Formel $C_6H_4N_2HCH, HCl, AuCl_3$ verlangt 42.98 pCt, Au, 42.96 pCt. wurden erhalten.

Ganz in derselben Weise wie das Orthophenylendiamin wurde auch Meta- und Paraphenylendiamin behandelt.

Aus Metabinitrobenzol, dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol auf 91° gebracht wurde, wurde durch Reduction Metaphenylendiamin dargestellt. Mit Ameisensäure wurde die Base, die bei 275—276.5° destillirte und bei 60—63° schmolz, erhitzt. Nachdem die Ameisensäure abdestillirt war, entwickelte sich Kohlenoxyd in solcher Menge, dass längere Zeit am Halse der Retorte die blaue Flamme erhalten werden konnte. Alsdann destillirte die ursprüngliche Base bei 275—285° und in der Retorte blieb ziemlich viel Kohle zurück, die den deutlichen Geruch nach Ammoniak und Blausäure vielleicht gebildeten und wieder zersetzten Isonitrilen verdankt. Nach mehrmaliger Destillation ging die Base bei 275—280° über, der Schmelzpunkt war noch ziemlich schlecht, die leicht zersetzliche Base ist durch Umkrystallisiren schwer zu reinigen, ich benutzte daher die durch Destillation gereinigte Base zu einer Stickstoffbestimmung. 25.47 pCt. N wurden erhalten, die Formel $C_6H_4(NH_2)_2$ verlangt 25.98 pCt. Die gefundene Differenz hat entschieden ihren Grund in der Unreinheit der angewendeten Base, doch zeigt der Stickstoffgehalt deutlich, dass bei der Behandlung des Metaphenylendiamin mit Ameisensäure kein anderer Körper entstanden war.

Das Paraphenylendiamin wurde aus Paranitranilin vom Schmelzpunkt 146° dargestellt. Das erhaltene Diamin schmolz bei 137—138° und destillirte bei 267—270°. Nach dem Abdestilliren der im Ueberschuss angewendeten Ameisensäure entwickelte sich auch hier wieder so viel Kohlenoxyd, dass die blaue Flamme lange brannte. Die grösste Menge der Base destillirte bei 270°. Wie bei der Metabase blieb auch hier nach Ammoniak und Blausäure riechende Kohle in der Retorte zurück. Die erhaltene Base wurde noch zweimal destillirt und aus Toluol umkrystallisirt. Die so gereinigte Base schmolz bei 139—140° und gab 26.17 pCt. N statt 25.98 pCt. N, die der Formel $C_6H_4(NH_2)_2$ entsprechen.

Ein Theil des mit Ameisensäure behandelten Paraphenylendiamin wurde nicht abdestillirt, sondern die gebildete Formoverbindung zu reinigen gesucht. Nur schlecht aussehende Krystalle wurden erhalten, wenn die Lösung in verdünnter Ameisensäure sehr langsam verdunstete, bei dem langen Stehen zersetzte sich ein Theil der Verbindung. Reiner wird der Körper erhalten, wenn man denselben durch längeres Kochen in verdünnter Ameisensäure löst, und die so erhaltene heiss gesättigte Lösung erkalten lässt. Der Körper scheidet sich dann als

schwach violett gefärbte Masse aus, in der ich selbst unter dem Mikroskope keine Krystalle erkennen konnte. Der Körper schmolz gut bei 203.5—204° und die Analyse gab auf die Formel $C_6H_4(NHCOH)_2$ stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.29 pCt.	58.50 pCt.
H	5.01 -	4.88 -

Entsprechend dem Methenylphenylendiamin stellte ich auch ein Propenylphenylendiamin dar, durch Erhitzen von Orthophenylendiamin mit Propionsäure vom Siedepunkt 138—140°. Sehr weit über 360° siedet auch dieser Körper nicht, er wurde bei der ersten Destillation fast rein in nahezu theoretischer Menge erhalten. Gereinigt wird der Körper am besten durch Umkrystallisiren aus Wasser. Unangenehm ist nur, dass er mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aus den Mutterlaugen, also am besten als salzsaures Salz gewonnen wird. Der Körper krystallisirt aus Wasser in sehr dünnen Blättchen, in Alkohol und Aether ist er so leicht löslich, dass er erst aus syrupdicken Lösungen erstarrt. Messbare Krystalle wurden nicht erhalten.

Auch dieser Körper zeigt basische Eigenschaften; er löst sich leicht in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Die reine Base schmilzt bei 168.5—169°. Die Analysen bestätigten die Formel

	Gefunden	Berechnet
C	73.61 pCt.	73.91 pCt.
H	7.06 -	6.86 -
N	19.42 -	19.23 -

Die meisten Salze sind sehr leicht löslich; Krystalle des schwefelsauren Salzes erhielt ich erst nach Monate langem Stehen. Auch das salzsaure Salz krystallisirt erst aus der syrupdicken Lösung. Eine Chlorbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes gab 19.34 pCt. Cl, die Formel $C_6H_4N_2HC_3H_5$, HCl verlangt 19.42 pCt. Cl. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure in schön rothgelben, zur Messung kaum geeigneten Krystallen. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, das sie in trockener Luft verlieren. Der Formel $(C_6H_4N_2HC_3H_5,HCl)_2PtCl_4$ entsprechend ergaben die Analysen folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	27.81 pCt.	28.00 pCt.
C	31.05 -	30.67 -
H	3.25 -	3.13 -

Nur das prikrinsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. aus heissem Wasser krystallisirt es ohne Krystallwasser in schönen, gelben Nadeln, deren Analyse

C 47.74 pCt.
H 3.55 -

ergab. Der Formel $C_6H_4N_2HC_2H_5 . C_6H_2OH(NO_2)_3$ entsprechen

C 47.97 pCt.
H 3.47 -

Ich bin nun damit beschäftigt, von den schönen, beständigen Derivaten des Orthophenylendiamin durch Erhitzen mit Jodäthyl die Aethylverbindungen darzustellen und gedenke auch andere Diamine in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Am Schlusse dieser Abhandlung fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Ladenburg meinen Dank auszusprechen für die vielseitige liebenswürdige Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Kiel, 16. April 1878.

---

207. Hugo Schiff: Aldehydderivate von Aminen und Harnstoffen.

(Eingegangen am 24. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit dem Jahre 1864 bin ich zu wiederholten Malen auf aldehydische Derivate organischer Basen zurückgekommen und ausser drei längeren Abhandlungen in den Annalen der Chemie Suppl. III, p. 343, Bd. 140, p. 92 und 150, p. 193, bot sich mir öfters in anderen Abhandlungen Gelegenheit Einzelnes über derartige Verbindungen nachzutragen. In den meisten Fällen entspricht die Reaktion dem Schema:

$$C_nH_m(NH_2)_x + (R-CHO)_x = xH_2O + C_nH_m(N=CHR)_x.$$

Die sehr leicht und fast stets schon bei mittlerer Temperatur erfolgende Umsetzung entspricht ferner den Formelgewichten mit solcher Genauigkeit, dass ich erstere zur volumetrischen Bestimmung des typischen Wasserstoffs in basischen Aminen vorschlagen konnte (Ann. 159, p. 158). — Derivate aus Metatoluylendiamin und Benzaldehyd, Oenanthol und Salicylaldehyd, von einer Zusammensetzung wie sie A. Ladenburg für Derivate des Orthotoluylendiamins im vorigen Jahr (diese Berichte X, S. 1126) als neu ausgab (ausführlicher, diese Berichte XI, S. 590) finden sich bereits in den oben angeführten Veröffentlichungen beschrieben. Es ist auch bereits angegeben worden, dass zu derartigen Reaktionen in einzelnen Fällen auch Salze oder Bisulfitverbindungen der Basen angewandt werden können.

Im Laufe der letzten zehn Jahre habe ich mich öfters aufs Neue mit dieser Reaktion beschäftigt. Mittelst Anwendung auf andere Gruppen von Basen und von Aldehyden habe ich dieser Reaktion

einen immer allgemeineren Charakter zu geben gesucht und es hat sich in dieser Weise allmälig ein reichliches Material angehäuft, zu dessen Bearbeitung ich noch nicht gelangt bin. Die meisten der so dargestellten und analysirten Verbindungen können durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in ihre Componenten gespalten werden. Im Allgemeinen fehlt der basische Charakter und nur in vereinzelten Fällen können Chloroplatinate erhalten werden. Im Folgenden stelle ich einige kurze vorläufige Notizen, namentlich bezüglich des Verhaltens bivalenter Aldehyde und mehrsäueriger Basen zusammen, so über Glyoxal, Benzidin, Sulfoharnstoffe und über einige andere hieran sich reihende Verbindungen.

Glyoxal und Anilin. Die bereits Ann. 150, p. 124 nach Platinbestimmungen erschlossene Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Analyse reinerer Präparate bestätigt gefunden. Aus den nicht zu verdünnten weingeistigen Lösungen der Componenten erhält man zunächst eine gelbliche, terpentinartige Masse, welche durch öfteres Waschen mit Essigsäure enthaltendem Wasser von Anilin und Weingeist befreit wird und dann fest und krystallinisch ist. Die Zusammensetzung entspricht der Gleichung:

$$4C_6H_7N + 2C_2H_2O_2 = 4H_2O + C_{28}H_{24}N_4$$

und dieser Formelgrösse entspricht ein Chloroplatinat

$$2(C_{28}H_{24}N_4, HCl), PtCl_4.$$

Durch längeres Schmelzen der Verbindung erfolgt Umwandlung in einen isomeren dunkelrothen Körper. Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure bilden in der Kälte die Nitroverbindungen:

$$C_{28}H_{20}(NO_2)_4N_4 \quad \text{und} \quad C_{28}H_{16}(NO_2)_8N_4.$$

Wird die von diesen Darstellungen herrührende, mit Wasser verdünnte Salpetersäure mittelst Kali gesättigt, so scheiden sich ölige Tröpfchen ab, welche den für das Phenylcarbylamin so höchst charakteristischen Geruch zeigen. Das Carbylamin könnte einen einfachen Oxydationsprozess seine Entstehung verdanken:

$$4(C_6H_5\cdots N{:::}CH\cdots) + O_2 = 2H_2O + 4(C_6H_5\cdots N{:::}C{:::}).$$

Die Verbindung konnte nicht in grösserer Menge gewonnen werden.

Glyoxal und Metatoluylendiamin. Die Verbindung setzt sich aus den weingeistigen Lösungen der Componenten als stark färbende, schwierig zu reinigende, braune Krystallmasse ab. Die Zusammensetzung entspricht:

$$2C_7H_{10}N_2 + 2C_2H_2O_2 - 3H_2O,$$

d. h. die aus gleiche Molekülen der Componenten entstehende Verbindung hält, bei 100° getrocknet, noch $\frac{1}{2}H_2O$ zurück. Ein Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden. Salpetersäure erzeugt ein in der Wärme verpuffendes Nitroprodukt, welches nicht analysirt wurde.

Glyoxal und Benzidin. Auch aus sehr verdünnten weingeistigen Benzidinlösungen (1—2 pCt.) setzt sich die Verbindung, auf Zusatz eines geringen Ueberschusses an Glyoxal, nur als gelbliches Krystallmehl ab und zwar fast vollständig im Verlauf von 24 Stunden. Wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in concentrirter Schwefelsäure unter Entstehung einer prachtvoll indigblau gefärbte Verbindung, welche bereits durch Wasser oder Weingeist zersetzt wird und über deren Natur kein Aufschluss erhalten werden konnte. Die Verbindung besitzt in so fern eine von derjenigen anderer ähnlicher Derivate abweichende Zusammensetzung, als bei ihrer Bildung kein Wasser austritt. Sie ist:

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} \quad \text{vielleicht} \quad \begin{matrix} C_6H_4 \cdots NH \cdots CH.OH \\ \vdots \qquad\qquad | \\ C_6H_4 \cdots NH \cdots CH.OH. \end{matrix}$$

Bei 100—110° entweicht nur $1H_2O$ und die Verbindung färbt sich chromgelb. Mit Acetanhydrid entsteht ein schwierig zu reinigendes, nur wenig in Eisessig lösliches Acetylderivat, welches noch nicht näher untersucht ist, aber unter Zersetzung der primitiven Verbindung gebildetes Diacetylbenzidin zu sein scheint.

Benzidin und Acetaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol, Furfurol, Benzaldehyd und Salicylaldehyd bilden ebenfalls Verbindungen, welche aber auf ein Molekül Benzidin, zwei Moleküle Aldehyds enthalte. Die sehr wenig löslichen Derivate der Fettsäurealdehyde scheiden sich als Krystallmehl ab. Das bei 113—115° schmelzende Oenantholderivat ist übrigens in Benzol und in Aether sehr löslich. Das Furfurolderivat krystallisirt gut aus Weingeist, die Derivate der aromatischen Aldehyde am besten aus Benzol, so namentlich das Benzoylderivat in grossen, silberglänzenden Blättern, welche bei 231—232° schmelzen und krystallinisch erstarren. Alle diese Verbindungen lösen sich in der Kälte mehr oder weniger in concentrirter Schwefelsäure entweder farblos oder mit schwach röthlicher oder canariengelber Farbe, und diese Lösungen gaben auf Zusatz von Spuren rauchender Salpetersäure sehr intensive Färbungen, welche aber auf Wasserzusatz verschwinden. Nur das Acetylderivat gab ein Chloroplatinat von der Zusammensetzung:

$$2(C_{12}H_8.N_2.C_2H_4.C_2H_4.HCl),\ PtCl_4.$$

Das Furfurolderivat giebt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren, namentlich mit Salzsäure, prachtvoll roth gefärbte Verbindungen, von der Intensität der Salze des Rosanilins. Die Salzsäureverbindung kann in kleinen, metallisch glänzenden Nadeln erhalten werden. Bei längerem Kochen ihrer Lösungen, besonders bei Gegenwart von freier Säure, werden diese Verbindungen allmälig unter Absatz eines schwarzen Körpers zersetzt.

Benzidin und Phtalsäureanhydrid bilden bei 110—120° unter Wasserabscheidung eine krystallisirte, unter theilweiser Zersetzung destillirbare Verbindung, welche aus kochendem Petroleum in verfilzten Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist noch nicht analysirt.

Benzidin und Harnstoff wirken ebenfalls bei 110—120° unter reicher Ammoniakentwicklung auf einander ein und gaben eine fast allen Lösungsmitteln widerstehende krystallinische Verbindung, welche zur Reinigung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser ausgefällt werden musste. Die Zusammensetzung ist:

$$C_{12}H_8(NH_2)_2 + 2CO(NH_2)_2 - 2NH_3.$$

Benzidin und Senföle wirken selbst in verdünnten, weingeistigen Lösungen schon bei mittlerer Temperatur mit grösster Leichtigkeit auf einander ein und liefern Verbindungen, welche der Formel:

$$C_{12}H_8(NH.CS.NH.C_nH_m)_2$$

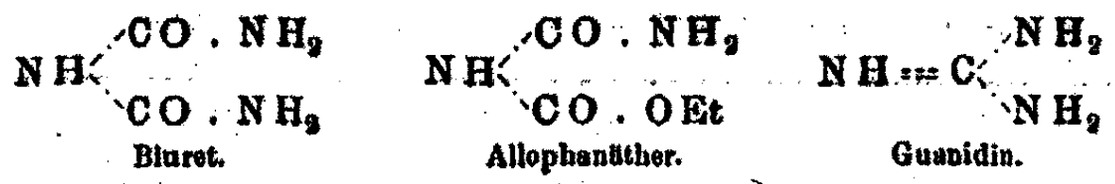
entsprechen. Das Allylderivat krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln. Das Phenylderivat ist auch in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich, krystallisirt aber aus einer Mischung von Anilin und Alkohol in kleinen Nadeln. Auch diese Verbindungen geben mit Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure intensive, aber rasch vergängliche Farbenreaktionen.

Sulfoharnstoff und Oenanthol wirken in alkoholischer Lösung erst bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure unter Erwärmung auf einander ein. Wird die alkoholische Lösung des in dieser Weise entstehenden **Oenanthodisulfureïds** mit mehr Salzsäure versetzt, so erstarrt das Ganze durch Ausscheidung von reinem Salmiak und es entsteht ein **Oenanthylensenföl** nach der Gleichung:

$$C_7H_{14}(NN.CS.NN_2)_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + C_7H_{14}(N = CS)_2.$$

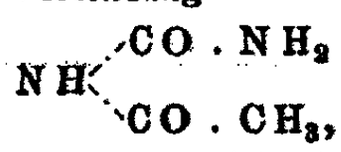
Letzteres ist ein dickes Oel von weniger scharfem, als unerträglich ekelerregendem Geruch. Das Senföl, in concentrirtem alkoholischem Ammoniak gelöst, giebt nach einiger Zeit Krystalle des primitiven Disulfureïds. Wird letzteres mit Oenanthol erwärmt, so bildet sich ein Polysulfureïd, welches nur als glasartige Masse erhalten und nicht analysirt wurde.

Wie ich bereits bei einer früheren Gelegenheit (diese Berichte X, Seite 1382) bemerkt habe, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen zwei NH_2-Gruppen, welche in demselben Molekül an zwei verschiedene CO-Gruppen gebunden sind, durch **direkte** Einwirkung von Aldehyden mit einander zu verketten. Es war mir in dieser Beziehung interessant mit dem Harnstoff $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ die folgenden drei Derivate desselben:



Biuret. Allophanäther. Guanidin.

zu vergleichen in der Voraussetzung, dass Letzteres wie der analog constituirte Harnstoff sich verhalten werde. Aldehyde wirken in der That auf die beiden ersteren Körper selbst in mässiger Wärme nicht ein; es zeigen dieselben völlig das Verhalten von monosubstituirten Harnstoffen, welche weiteren direkten Substitutionen nur schwer zugänglich sind, etwa wie eine andere dem Biuret und dem Allophanäther analog constituirte Verbindung



nämlich wie Acetylharnstoff, welche ich ebenfalls, sowohl den Aldehyden als auch anderen Agentien gegenüber, sehr wenig reaktionsfähig fand. — Dagegen wird das Guanidin bereits in concentrirter, wässriger Lösung unter starker Erwärmung angegriffen. Selbst bei Abkühlung ist die Einwirkung des Acetaldehyds so energisch, dass ein Theil desselben in Aldehydharz verwandelt wird. Leider habe ich die Aldehydderivate des Guanidins nicht in zu eingehender Untersuchung einladender Form erhalten können. Das Acetderivat ist eine harzige Masse, das Oenantholderivat bildet eine gelbliche, glasartige Substanz, welche auch nach 14 monatlichem Stehen im Exsiccator keine Spur von Krystallisation zeigt. Wiederholt und mit stets reineren Präparaten von Guanidin bin ich auf das Verhalten desselben zu Aldehyden zurückgekommen, ohne zu krystallisirten Produkten gelangen zu können. Nur soviel steht mir fest, dass die beobachtete Einwirkung weder auf einen Gehalt an Harnstoff, noch auf einen etwaigen Ammoniakgehalts des Präparats zurückgeführt werden kann.

Auch Aldehydammoniak wirkt bei 100° kaum auf Allophanäther ein. In alkoholischer Lösung und bei 170° erhält man Oxyaldin, Ammoniumcarbonat, Uräthan und Biuret, während Alkohol allein bei 170° kaum auf Allophanäther verändernd einwirkt. Mit vielen amidartigen Körpern der Harnsäuregruppe, sowie auch mit Glykochol, Leucin und ähnlichen Körpern habe ich umsonst versucht, Aldehydderivate zu erhalten.

Sehr zahlreiche Versuche habe ich mit festen Pflanzenalkaloiden angestellt, um etwa das Verhalten der Aldehyde als Beitrag zur Aufklärung der Constitution jener Alkaloide zu verwerthen. Zu diesen Versuchen dienten Acet-, Oenanth- und Benzaldehyd und als allgemeines Resultat ergiebt sich, dass keines der untersuchten festen Pflanzenalkaloide Aldehydderivate zu liefern im Stande ist. Es steht dies mit dem Verhalten der Alkyljodüre, welche

mit den festen Pflanzenalkaloiden direkt Jodüre von Ammoniumbasen liefern, völlig in Uebereinstimmung.

Einige Aldehydderivate des α-Naphtylamins sind früher in meinem Laboratorium von G. Papasogli (Annalen d. Chem. 171, Seite 137) untersucht worden. Weitere Versuche mit Naphtylamin und mit flüssigem Toluidin haben keine Resultate geliefert, worin diese Basen sich etwa vom allgemeinen Verhalten des Anilins, des festen Toluidins und ähnlicher, abweichend gezeigt hätten.

Ich behalte mir vor, auf einzelne der in dieser Notiz summarisch angeführten Verbindungen in späteren Veröffentlichungen ausführlicher zurückzukommen.

Turin, Universitäts-Laboratorium.

---

208. A. Ladenburg: Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung.

[In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.]

Hr. Hugo Schiff schreibt: „Derivate aus Metatoluylendiamin und Benzaldehyd, Oenanthol und Salicylaldehyd von einer Zusammensetzung, wie sie A. Ladenburg für Derivate des Orthotoluylendiamins im vorigen Jahr als neu ausgab, finden sich bereits in den oben angeführten Veröffentlichungen beschrieben."

Dazu möchte ich bemerken, dass die von mir aus Orthodiaminen und Aldehyden dargestellten Basen nicht nur als neu ausgegeben wurden, sondern auch neu sind. Mit den aus Meta- und Paradiaminen entstehenden Körpern sind sie allerdings isomer, verhalten sich aber ganz von diesen verschieden. Meine Untersuchung bezweckte die Feststellung und Aufklärung dieser Verschiedenheiten und ich habe, da ich die Arbeit des Hrn. Schiff kannte und citirte (diese Ber. X, 591) dessen Resultate dazu auch verwerthen können. Zu einer Reclamation seinerseits liegt aber nicht der mindeste Grund vor.

---

209. J. Romeny: Ueber das Methylenmethylamin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch eine dunkelroth glühende Röhre geführt, so condensirt sich in einer gekühlten Vorlage eine flüssige Base. Nebenbei treten Ammon, Cyan und Kohlenwasserstoffe auf.

Die Flüssigkeit, deren Ausbeute auf etwa 44 pCt. des angewandten Trimethylamins kommt, erfährt schon an und für sich Zersetzung; kann daher nur ohne grösseren Verlust in Vacuo destillirt werden.

Im Destillat schied sich ein krystallinischer Körper von den Eigenschaften des Hexamethylenamins ab; die Base selbst bildet ein Platindoppelsalz mit im Mittel 39.93 pCt. Platin, während ihre Analyse zu 54.32 pCt. Kohlenstoff, 11.6 pCt. Wasserstoff und 35.22 pCt. Stickstoff führt.

Sämmtliche Zahlen lassen sich auf einen Körper der Formel C_2H_5N beziehen (Platingehalt des Doppelsalzes 39.68 pCt., Kohlenstoff 55.81 pCt., Wasserstoff 11.63 pCt., Stickstoff 32.56 pCt.), welche Annahme in der Zersetzung eine sichere Stütze findet.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet die Base sich namentlich in Methylaldehyd und Methylamin:

$$C_2H_5N + H_2O = H_2CO + H_2NCH_3$$

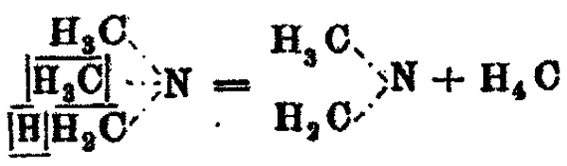
wodurch sie sich als Methylenmethylamin herausstellt.

Die Dampfdichte, welche im Mittel 83.05 pCt. für das Molekulargewicht ergab, führt jedoch zur doppelten Molekulargrösse $(C_2H_5N)_2$ (86).

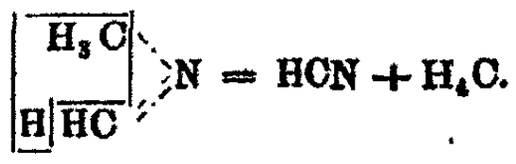
Die Umwandlung des Trimethylamins geht hiernach wahrscheinlich in wenigstens zwei Richtungen vor sich.

Zunächst findet einfache Methanabspaltung statt, worauf sich die Bildung von Methylenmethylamin und Cyan zurückführen lässt:

I.

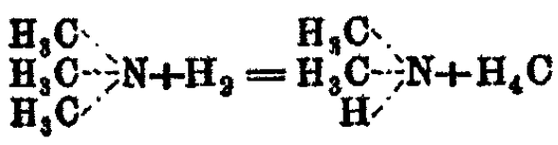


II.

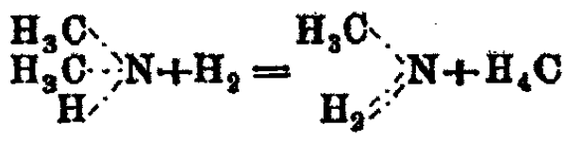


Nebenbei führt die Anwesenheit des Wasserstoffs ebenfalls zur Abspaltung von Methan, dessen Bildung hier jedoch von ganz anderen Produkten begleitet wird:

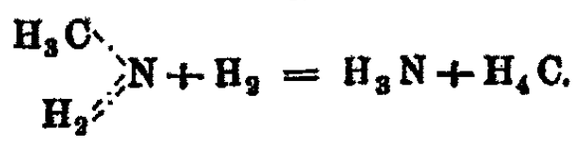
I.



II.



III.



Von den hierbei entstehenden Körpern wurde direct nur Ammon nachgewiesen; das Hexamethylenamin (resp. Methylenamin) verdankt aber jedenfalls seine Anwesenheit dem vorübergehenden Auftreten von Methylamin.

Schliesslich sei erwähnt, dass jedenfalls der ganze Vorgang ein verwickelter ist. Zersetzung der Base durch Wasser führt ausser den

schon erwähnten Produkten zu einem krystallinischen Körper, dessen Untersuchung mich noch beschäftigt.

Später hoffe ich der Gesellschaft weitläufigere Notizen über diesen Gegenstand mittheilen zu können.

Amsterdam, April 1878. Universitäts-Laboratorium.

---

210. W. Hemilian: Ueber die Constitution des aus Triphenylmethanchlorid durch HCl-Abspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffes

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit habe ich durch Erwärmen von Triphenylmethanchlorid (aus Triphenylcarbinol und PCl_5) über 200° einen nach der Formel $C_{19}H_{14}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoff erhalten und das Entstehen desselben vermuthungsweise durch die Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CCl = HCl + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=C_6H_4$$

ausgedrückt. [1])

Die geringe Menge mir damals zu Gebote stehenden Materials verhinderte ein genaueres Studium dieses Körpers. Ich habe deshalb seine Untersuchung wieder aufgenommen, um den Kohlenwasserstoff mit dem von mir vor Kurzem [2]) dargestellten Diphenylenphenylmethan, dessen Zusammensetzung gleichfalls der Formel $C_{19}H_{14}$ entspricht, zu vergleichen. Diese Untersuchung hat die Identität beider Kohlenwasserstoffe erwiesen.

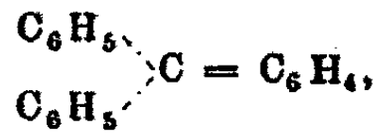
Bringt man zu 1 Mol. Triphenylcarbinol etwas mehr als 1 Mol. PCl_5, so erwärmt und verflüssigt sich das Gemisch von selbst; es entweicht HCl und es destillirt freiwillig $POCl_3$. Nach dem Vertreiben des Letzteren in einem trockenen Luftstrome erstarrt die zurückbleibende Flüssigkeit beim Erkalten zu einer hellgelben Krystallmasse des entstandenen Triphenylmethanchlorids, welches beim Erwärmen über 200° sich bräunt und HCl entwickelt. Diese Zersetzung wird durch ein eingeworfenes Körnchen Zink schon bei niedrigerer Temperatur eingeleitet und vollzieht sich hierbei unter regelmässiger HCl-Entwickelung. Unterwirft man den dunkelbraunen Rückstand der Destillation, so geht bei einer sehr hohen Temperatur ein sofort erstarrendes, hellgelbes Oel über, während in der Retorte ziemlich viel kohlige Substanz zurückbleibt. Durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und zuletzt aus Alkohol erhält man feine, seide-

---

[1]) Diese Berichte VII, 1203.
[2]) Ebendaselbst XI, 202.

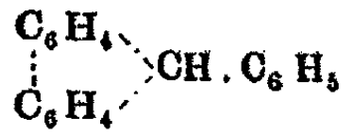
glänzende Nadeln, welche bei 145.5° [1]) schmelzen und in allen Eigenschaften mit Diphenylenphenylmethan identisch sind. An demselben Termometer schmelzen beide im Cappillarröhrchen gleichzeitig bei 145.5°, das Aussehen der Krystalle und die Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten sind für beide dieselben. Die Identität beider Kohlenwasserstoffe wurde auch durch gleiches Verhalten zu verschiedenen Reagentien bestätigt.

Die Bildung identischer Körper $C_{19}H_{14}$ aus Triphenylmethanchlorid durch HCl-Abspaltung einerseits, und aus Fluorenalkohol und Benzol durch Wasseraustritt andererseits, ist nur als Folge einer intramolecularen Umlagerung möglich, da bei der ersten Reaction ein Körper



$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C = C_6H_4,$$

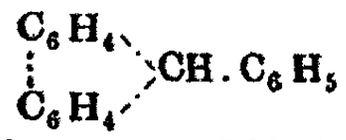
bei der zweiten dagegen



$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.C_6H_5$$

entstehen muss.

Das Verhalten von $C_{19}H_{14}$ bei der Oxydation hat für die Constitutionsformel



$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.C_6H_5$$

entschieden, da der Kohlenwasserstoff hierbei glatt, neben CO_2, die von Zincke und Plaskuda entdeckte [2]) und von Plaskuda [3]) näher untersuchte β (ortho) Benzoylbenzoësäure liefert.

Erwärmt man den fein zerriebenenen Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (nach Fittig's Vorschrift) so entweicht unter Aufschäumen viel CO_2, die Flüssigkeit färbt sich grün und man erhält eine dunkle, bröckelige Masse des Oxydationsproduktes. Dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, mit Na_2CO_3 ausgekocht und aus der Lösung die gebildete Säure, nach dem Ansäuern mit H_2SO_4, mit Aether ausgeschüttelt. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure mehrere Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten der wässerigen Lösungen trüben sich dieselben zuerst milchig und scheiden dann lange, breite, aus prismatischen Krystallen bestehende Nadeln aus, welche häufig das ganze

[1]) Der von mir früher bei 138° angegebene Schmelzpunkt erwies sich, wegen nur schwer zu beseitigenden Verunreinigungen, als unrichtig. In der That ist das Rohdestillat kein einheitliches Produkt und ich erhielt beim Eindampfen der Mutterlaugen niedriger schmelzende Krystallisationen, aus denen, neben anderen Produkten, eine geringe Menge von Triphenylmethan (Schmelzpunkt 92°) isolirt wurde.

[2]) Diese Berichte VI, 906.

[3]) Ebendaselbst VII, 986.

Krystallisationsgefäss durchsetzen. Die so gereinigte Säure schmilzt lufttrocken bei 93—94°,[1]) verliert aber dabei unter Erhöhung des Schmelzpunktes Krystallwasser. Nach dem Trocknen bei 110° wurde der Schmelzpunkt constant bei 127° gefunden. Eine Verbrennung der bei 110° getrockneten Säure führte zu auf die Formel $C_{14}H_{10}O_3$ stimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	74.34	74.25
H	4.42	4.54.

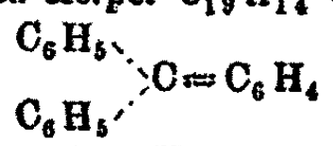
Die Barium- und Calciumsalze der Säure sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig; das Silbersalz ist schwer löslich und krystallisirt in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln.

	Berechnet für $C_{14}H_9AgO_3$	Gefunden
C	50.45	50.32
H	2.70	2.69
Ag	32.43	32.35.

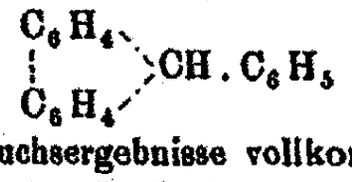
Um die so erhaltene Säure endgültig mit der β Benzoylbenzoësäure zu identificiren habe ich erstere, nach der Angabe von A. Behr und van Dorp,[2]) mit einem Ueberschusse von P_2O_5 auf circa 180° erwärmt und dabei eine sehr beträchtige Menge von reinem Anthrachinon erhalten. Letzteres wurde durch seine Sublimirbarkeit, durch den Schmelzpunkt (273°) und durch Ueberführung in Alizarin charakterisirt.

Orthobenzoylbenzoësäure und CO_2 sind die einzigen Oxydationsprodukte des bei 145.5° schmelzenden Kohlenwasserstoffes und die Ausbeute an ersterer fällt nahe mit der theoretischen Ausbeute zusammen.

Es ist somit für den Körper $C_{19}H_{14}$ die Constitutionsformel



ausgeschlossen, da eine solche Verbindung bei der Oxydation CO_2 und Benzophenon, resp. Benzoësäure, liefern würde. Mit der Formel



stehen dagegen die Versuchsergebnisse vollkommen im Einklange: bei der Oxydation wird der eine C_6H_4-Rest zu CO_2H und die Gruppe $CH.C_6H_5$ in $CO.C_6H_5$ umgewandelt. Die entstehende Säure,

[1]) Plaskuda giebt für die wässerige β Benzoylbenzoësäure den Schmelzpunkt bei 85—87° an. Denselben Schmelzpunkt fand auch ich bei frisch erhaltenen, mit Fliesspapier getrockneten Krystallen; zerreibt man aber dieselben zu Pulver und lässt bis zum constantem Gewicht an der Luft trocknen, so steigt der Schmelzpunkt auf 93—94°.

[2]) Diese Berichte VII, 578.

$CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_5$ gehört zu der Orthoreihe; wodurch die Orthostellung der Bindungsstelle beider Phenylenreste zu den Seitenketten im Diphenylenphenylmethan, und folglich auch in den übrigen Phenanthrenderivaten, eine neue Bestätigung findet. Der Uebergang von

$CH.C_6H_5$ in $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_5$

ist analog mit der vor Kurzem von Anschütz und Japp[1]) ausgeführten Oxydation des Diphenylenketons und der Diphensäure zu Phtalsäure. In allen diesen Versuchen bleibt die Bindungsstelle der beiden Phenylenreste unangegriffen und es gelingt nicht diese Bindung zu sprengen. Dementsprechend üben auch reducirende Agentien keine Wirkung auf Verbindungen, welche die Diphenylengruppe enthalten; weder durch Natriumamalgam, noch durch Zn und HCl wird das Diphenylenphenylmethan verändert. Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender HJ-Lösung und Phosphor auf 220° wurde dasselbe nicht angegriffen und gab keine nachweisbaren Mengen von Triphenylmethan.

Die vorstehend bewiesene Entstehung von Diphenylenyphenylmethan, statt des zu erwartenden Diphenylphenylenmethans bei der HCl-Abspaltung aus Triphenylmethanchlorid scheint die von Kekulé[2]) vor längerer Zeit theoretisch abgeleitete Unmöglichkeit einer an ein und dasselbe Elementaratom gebundenen C_6H_4-Gruppe zu bestätigen und spricht gleichfalls zu Gunsten des besonderen Bestrebens, mit dem sich die Phenylgruppen bei hoher Temperatur gegenseitig zu verbinden suchen, um Diphenylderivate zu bilden.

Nachtrag. Vorstehende Zeilen waren bereits niedergeschrieben, als wir im letzten Hefte dieser Berichte (XI, 612) die Notiz der HH. Emil Fischer und Otto Fischer zu Gesichte kam. Ich glaube dennoch meine Publikation nicht vorenthalten zu müssen, weil sie den Beweis für die Constitution des Kohlenwasserstoffes, $C_{19}H_{14}$, liefert, und die von den genannten Chemikern ausgesprochene Vermuthung bestätigt.

Warschau, Univ.-Laborat., 17. April 1878.

---

211. C. Böttinger: Ueber eine Base $C_{19}H_{18}N_2$.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich in Folge verschiedenerlei Verhältnisse genöthigt bin, die experimentellen Arbeiten für die nächste Zeit einzustellen, so sehe ich mich im Interesse der Wissenschaft veranlasst, einige seither in

[1]) Diese Berichte XI, 211. [2]) Lehrbuch III, S. 5.

diesem Gebiet gesammelte Beobachtungen anzudeuten, das Thema somit freizugeben. —

1) Benzalchlorid und Ammoniak wirken in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr allmählich auf einander ein. Werden die gemischten Lösungen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt, so zersetzen sich die Körper rasch. Es entsteht Bittermandelöl und Salmiak. Es erfolgt sehr lebhafte Reaction, wenn in die Lösung von Benzalchlorid in starkem alkoholischen Ammoniak eine Messerspitze Zinkstaub eingetragen und die Flüssigkeit umgeschüttelt wird. Werden 10 Gr. Benzalchlorid und 100 CC. alkoholisches Ammoniak genommen, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit um 45° C., werden 160 CC. alkoholisches Ammoniak angewendet, so beträgt die Temperatursteigerung nur 30° C. Die Umsetzung geht nicht ganz zu Ende. Es entsteht viel Salmiak und eine entsprechende Menge Bittermandelöl, resp. etwas Hydrobenzamid. Eine gewisse Menge Benzalchlorid bleibt unangegriffen. —

2) Die von mir Seite 276 dieser Berichte beschriebene Base $C_{19}H_{18}N_2$ war kein ganz reiner Körper. Sie wurde bereitet durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Anilin in zugeschmolzenen Röhren (zum Schutze gegen die etwaigen Folgen einer zu heftigen Reaction) mit oder ohne Anwendung von Zinkstaub. Neben des Base entstehen harzartige Körper, welche wahrscheinlich von Bittermandelöl herstammen und ihre Reinigung erschweren. Neuere Versuche haben ergeben, dass die Base mit Benzol eine in Benzol schwer lösliche Doppelverbindung liefert. Dies Additionsprodukt bildet grosse Krystalle (Prismen mit aufgesetzten Pyramiden), zerfällt aber unter Verwitterung der Krystalle beim Liegen an der Luft. Die Base und ihre Salzlösungen sind farblos. Base, welche aus wasserfreiem Aether in schönen Krystallen erhalten worden war, schmolz bei 124—125°. Ich bemerke indessen, dass es mir seitdem noch nicht möglich war, diese Beobachtung zu controliren.

Die Base besitzt eine bemerkenswerthe Eigenschaft. Wird sie mit Quecksilberchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 100° oder in offenen Röhren vorsichtig erhitzt, so entsteht unter heftiger Reaction ein eigenthümlicher Körper. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser vom überschüssigen Quecksilberchlorid befreit. Es bildet ein dunkles glänzendes Magma. Wird dasselbe mit Alkohol behandelt, so löst es sich zum Theil und es entsteht eine blauröthliche Flüssigkeit, welche die ausgesprochene Fähigkeit besitzt, Seide blau zu färben. Der Trockenrückstand der Lösung besitzt schönsten Kupferglanz. Derselbe konnte bis jetzt noch nicht gänzlich von Quecksilber befreit werden. Mit dem verwendeten Anilin und Quecksilberchlorid sind Controlversuche ausgeführt worden. Auch das Anilin lieferte eine farbige Flüssig-

keit, aber von unvergleichbar geringerer Intensität und tinctorialer Kraft.

3) Benzalchlorid und Dimethylanilin. Die Körper reagiren heftig mit einander. Es empfiehlt sich in zugeschmolzenen Röhren zu operiren. In diesen eingeschachtelt befindet sich eine zweite Röhre, in welcher der Zinkstaub enthalten ist. Der Zinkstaub wirkt zumeist durch seine Oberfläche. Es sind daher nur kleine Mengen erforderlich. Ich habe die Base [1]) nicht rein erhalten.

4) Benzalchlorid und Orthotoluidin. Die Körper reagiren auf einander ähnlich wie im Fall 2). Die erzeugte Base liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid einen Farbstoff, mit welchem Seide blau gefärbt werden kann.

5) Benzalchlorid und Paratoluidin [2]). Paratoluidin wirkt in ganz anderer Weise auf Benzalchlorid ein, als die oben beschriebenen Basen. Die Reaction erfolgt erst bei höherer Temperatur. Sie führt direct zu einem gelben, festen Körper, während in den früheren Fällen mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeiten erhalten worden waren.

Darmstadt, 14. April 1878.

---

212. Robert Schiff u. G. Tassinari: Ueber eine Monobrompyroschleimsäure.

(Eingegangen am 17. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Substitutionsprodukte der Pyroschleimsäure war bisher noch nichts bekannt, und die Einwirkung der Halogene auf dieselbe betreffend, wusste man nur, dass je nach der angewandten Quantität derselben, und zwar unter Bedingungen, welche eine Oxydation veranlassen mussten, sich entweder Fumarsäurealdehyd oder Mucobromsäure bilde.

Wir haben versucht, jene Lücke auszufüllen und ist es uns gelungen, obschon auf Umwegen, zu einer Brombrenzschleimsäure zu gelangen.

Zu diesem Zwecke liessen wir ein Molekül Brom auf in Eisessig gelösten Pyroschleimsäureäther einwirken und erhielten so ein Additionsprodukt von der Formel

$$C_4H_3O \text{---} COOH + Br_2.$$

---

[1]) Hr. E. Fischer hatte die Güte, mir mitzutheilen, dass sein Bruder, Hr. O. Fischer mit der Erforschung dieser Reaction beschäftigt gewesen sei. Hr. O. Fischer hat seine Versuche abgebrochen, als er von meinen Arbeiten Kenntniss erhielt. Vielleicht nimmt Hr. O. Fischer seine Versuche jetzt wieder auf?

[2]) Hr. Ladenburg berichtet im letzten Hefte der Berichte über ähnliche Beobachtungen.

Bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf dieses Produkt wird Bromwasserstoff abgespalten, und die Aethergruppe verseift, so dass eine Säure von der Formel

$$C_4H_2BrO \text{---} COOH$$

erhalten wird.

Die Brompyroschleimsäure bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 155° C., die sich mit ausnehmender Leichtigkeit sublimiren lassen.

Neben dieser Säure, wahrscheinlich durch eine tiefergehende Einwirkung der alkoholischen Kalilösung, wird noch eine zweite, aber, wie es scheint, bromfreie Säure gebildet, welche sich vom Hauptprodukte der Reaction durch ihre grosse Löslichkeit in kaltem Wasser leicht trennen lässt.

Diese zweite Säure haben wir noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten, jedoch wird ihr wahrscheinlich die Formel

$$C_4HO \text{---} COOH$$

zukommen.

In kurzer Zeit werden wir die Brompyroschleimsäure nebst ihren Abkömmlingen ausführlicher beschreiben und erlauben uns daher, die Fachgenossen zu bitten, uns dieses Feld auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Zugleich sei bemerkt, dass wir auch den Tetrachlorpyroschleimsäureäther von Malaguti in Arbeit genommen haben und aus demselben eine Bichlorpyroschleimsäure zu erhalten gedenken.

Rom, Istituto chimico 14. April 1878.

---

213. K. H. Mertens: Ueber einige neue Doppelverbindungen des Pikramids.

(Eingegangen am 10. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da mir ziemlich grosse Quantitäten Pikramid zur Verfügung standen — dargestellt aus Dimethylanilin nach später zu veröffentlichender Methode — war es mir ein Leichtes die schon von Pisani, Liebermann u. A. beobachteten Eigenschaften und Schmelzpunkte zu bestätigen. Das Pikramid krystallisirt nämlich in gelben, durchsichtigen Prismen mit schön violettem Reflex. Der Schmelzpunkt lag genau bei 188°. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in kleinen Quantitäten, sublimirt es in langen, hellgelben, gefederten Lamellen, die einen grünlichen Schimmer zeigen. Aus Alkohol umkrystallisirt — die Lösung ist rein gelb — hatten die Krystalle den Schmelzpunkt 108.5°. Aus wenig Benzol krystallisirt das Pikramid unverändert in langen, scharf zugespitzten Nadeln; überlässt man aber die concentrirte Lösung einige Zeit sich selbst oder

lässt man freiwillig verdunsten, dann bilden sich hellgelbe, breite, durchsichtige Prismen, die aus der Flüssigkeit genommen und auf Fliesspapier gelegt, innerhalb weniger Minuten vollständig verwittern und zu einem gelben Pulver auseinander fallen.

Die wegen der schnellen Verwitterung ziemlich schwer auszuführende Analyse zeigte, dass hier die der Benzol-Pikrinsäure analoge Doppelverbindung vorlag.

$C_6(NO_2)_3H_2NH_2 \cdot C_6H_6$ verlangt Benzol	Gefunden.	
25.49	27.8	25.4.

Mit Toluol verbunden, bildet das Pikramid bräunliche durchscheinende Nadeln, die mit der vorigen Verbindung gleiche Zusammensetzung hatten, also gleiche Molekeln Pikramid und Toluol.

Toluolverlust.

Theorie.	Gefunden.
28.75	29.03.

Um die schon von Liebermann und Palm[1]) gezeigte Analogie von Pikrinsäure mit ihren einfachsten Derivaten Pikrylchlorid und Pikramid in Bezug auf ihre Doppelverbindungen zu vervollständigen, versuchte ich auch die Doppelverbindung von Pikrylchlorid mit Benzol darzustellen. Sie bildet sich unter ähnlichen Umständen jedoch viel leichter wie die vorige, beim langsamen Auskrystallisiren des Pikrylchlorids aus Benzol. Es sind sehr grosse, breite, blassgelbe, durchsichtige Säulen, die an die Luft ausgesetzt ausserordentlich rasch ihr Krystallbenzol verlieren. Die Doppelverbindung bestand wieder aus gleiche Molekeln Pikrylchlorid und Benzol.

Benzolverlust.

Theorie.	Gefunden.	
23.96	24.09	23.50.

Nicht nur mit Kohlenwasserstoffen sondern auch mit aromatischen Basen bildet das Pikramid Doppelverbindungen und verhält sich hierin dem Nitrosodimethylanilin analog. Die Verbindungen entstehen durch einfache Mischung der warm concentrirten alkoholischen Lösungen, wobei immer ein Uebermass der Base anzuwenden ist. Es bilden sich bei Abkühlung schöne, schwarze, glänzende Nadeln, die an der Luft beständig sind, mit Säuren aber und bei Erhitzung im Wasserbade die Base vollständig verlieren, so dass für die Analyse der Gewichtsverlust bei 100° genügte.

Pikramid-Anilin.

Schwarze, stark glänzende, gut ausgebildete, dicke Prismen oder sehr lange Nadeln mit dunkelpurpurnem Reflex. Gepulvert war die Farbe blutroth. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder beim längeren Kochen damit wird die Verbindung theilweise zersetzt.

Anilinverlust.

$C_6(NO_2)_3H_2NH_2 . C_6H_7N$	Gefunden.
28.97	29.27.

Pikramid-Paratoluidin.

Stark glänzende, schwarze Nadeln mit bräunlichem Reflex. Die Stellung der Methylgruppe im Toluidin scheint keinen Einfluss zu haben auf die Existenzfähigkeit der Doppelverbindungen, da Orthotoluidin sich dem Pikramid gegenüber ganz analog verhält. Da auch mit Dimethylanilin eine ähnliche Verbindung — schwarze Nadeln mit stahlblauem Reflex — dargestellt wurde, scheint die theilweise oder totale Ersetzung der Wasserstoffamtome aus der Amidgruppe von der mit dem Pikramid sich verbindenden Base ebensowenig Einfluss zu haben bei der Bildung dieser Verbindungen. Wohl aber die Einführung von Resten in die Amidgruppe des Pikramids. Das Phenylpikramid oder Pikrylanilin gab keine Doppelverbindungen mehr weder mit Kohlenwasserstoffen noch mit Basen. Die Einführung noch einer Pikrylgruppe in das Pikramid erhöhte die Eigenschaft Kohlenwasserstoffe zu binden, so dass sogar 1 Molekül Dipikrylamin mit 2 Molekülen Naphtalin zusammen krystallisirte. Also noch ein Beweis dafür, dass die obengenannte Eigenschaft nur ihren Sitz in der Pikrylgruppe hat.

Das Dipikrylamin wurde dargestellt durch Lösen von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Ausgiessen in rauchende Salpetersäure. Die heftige Reaction wird durch leichtes Erwärmen zu Ende geführt. Das erhaltene Produkt zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 234°, wobei es sich zugleich zersetzte. Von irgend einer Wirkung auf die Haut liess sich nichts spüren. Mit Basen gab es keine Doppelverbindungen; mit Benzol gelang es mir ebensowenig eine darzustellen, wahrscheinlich aber nur aus Mangel an Zeit; mit Naphtalin dagegen erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht schöne, gelbe, durchsichtige Prismen, die an der Luft beständig waren, bei 100° aber ihr Naphtalin vollständig verloren.

Die Analyse gab folgende Zahlen für den Naphtalingehalt:

$(C_6(NO_2)_3HN . (C_{10}H_8)_2$ verlangt	Gefunden.
36.8	35.1.

Pikrylchlorid und Pikrinsäure geben selbstverständlich keine Doppelverbindungen mit Basen da sofort Einwirkung stattfindet.

Leyden, Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 379.

214. L. Barth u. G. Goldschmiedt: Ueber die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub.

[Der kais. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 28. Febr. 1878.]
(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Rembold[1]) hat zuerst in dem Laboratorium des Einen von uns Ellagsäure über Zinkstaub destillirt und dabei vornehmlich einen Kohlenwasserstoff erhalten, den er Ellagen nannte und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{14}H_{10}$ ausgedrückt wurde. Da derselbe nicht mehr in der Lage war, die Untersuchung fortzusetzen, so haben wir, zunächst zu dem Zwecke um Anhaltspunkte für die Aufstellung einer Structurformel dieses interessanten Kohlenwasserstoffs zu gewinnen, das Studium desselben wieder aufgenommen.

Nachdem wir eine grössere Quantität desselben, sowie mehrere seiner Derivate dargestellt hatten, führte uns ein genauer Vergleich der Eigenschaften dieser Verbindungen mit denen bekannter Kohlenwasserstoffe zur Ansicht, dass das Ellagen identisch sei mit dem zuerst von Berthelot entdeckten Fluoren und diese Ansicht wurde durch weitere Versuche als die richtige bewiesen.

Abgesehen von den verschiedenen Untersuchungen von Barbier[2]), Gräbe[3]), Fittig[4]), de la Herpe und van Dorp[5]), Anschütz und Schultz[6]), ist zuletzt eine ausführliche Arbeit über Fluoren (Diphenylenmethan) von Schmitz[7]) in Aussicht gestellt worden, weshalb wir uns auf die kurze Mittheilung der bis dahin erhaltenen Resultate beschränken und vorläufig die Bearbeitung dieses Gegenstandes nicht weiter fortsetzen wollen.

Die Ellagsäure wurde nach dem Verfahren von Löwe[8]) aus Dividivischoten (*Caesalpina coriaria*) gewonnen. Dasselbe besteht darin, dass die zerkleinerten Schoten mit kaltem Weingeist digerirt, die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen wird. Es scheidet sich eine beträchtliche Menge noch bräunlich gefärber Ellagsäure ab, die durch Waschen mit Weingeist heller wird. In der wässerigen, von der Ellagsäure abgezogenen Lösung befindet sich noch Ellagengerbsäure, die nach Löwe beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 110° sich theilweise in Ellagsäure umwandelt. Da wir mit so grossen Quantitäten zu thun hatten, dass

---

1) Diese Berichte VIII, 1494.
2) Annales de chimie et de physique (5) VII, 479.
3) Annalen d. Chem. u. Pharm. CLXXIV, 194 u. diese Berichte VII, 1625.
4) Diese Berichte VI, 187.
5) Ebendaselbst VIII, 1048.
6) Ebendaselbst IX, 1400.
7) Ebendaselbst X, 2144.
8) Zeitschrift für analyt. Chemie XIV, 35.

ein Arbeiten unter erhöhtem Drucke sehr unangenehm und zeitraubend gewesen wäre, so versuchten wir die Umwandlung der Gerbsäure auf folgende Weise. Die genannte wässerige Lösung wurde zum Syrupe abgedampft, die Masse dann mit heissem Wasser behandelt und vom Ungelösten filtrirt. Das auf dem Filter gebliebene, mit heissem Alkohol erschöpfend ausgewaschen, ist ziemlich reine Ellagsäure. Die Menge derselben ist viel beträchtlicher, als die der ersten Ausscheidung. Aus 30 Kilo Dividivi erhielten wir beispielsweise 255 Gr. aus der alkoholischen und nahezu 1 Kilo aus der wässerigen Lösung. Wir bemerken, dass die letztere schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur neuerdings gewisse Mengen Ellagsäure abscheidet. Man könnte daher in Zukunft die Anwendung von Alkohol ganz umgehen. Dieses Verfahren ist demjenigen gegenüber, welches Rembold bei der Granatwurzelrinde noch anwenden musste, sowohl hinsichtlich der Ausbeute, als auch in Betreff des Zeitaufwandes ein ausnehmend vortheilhaftes.

Die so gewonnene Ellagsäure wurde getrocknet mit der fünfzehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt und partieenweise in weiten Glasröhren im Wasserstoffstrom erhitzt. Die Erscheinungen verliefen der Beschreibung von Rembold analog. Von wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist die sorgfältige Regulirung der Temperatur, welche kaum schwache Rothgluth sein darf. Bei einiger Uebung gelingt es ziemlich leicht die Ausbeute auf 25—30 pCt. zu steigern. Die Bildung des von Rembold erwähnten rothen Körpers beobachteten wir auch, jedoch in ziemlich untergeordnetem Maasse; ausserdem waren bei jedem Versuche Spuren von Diphenyl entstanden, die leicht an dessen charakteristischen Geruch erkannt werden konnten.

Das Rohprodukt wurde gesammelt und in siedendem Alkohol aufgenommen, wobei der genannte rothe Körper als weiche, schmierige Masse grösstentheils ungelöst zurückbleibt. Die Lösung schied nach dem Erkalten schwach röthlich gefärbte Blättchen aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren und Destillation gereinigt wurden. Dieselben waren dann vollkommen farblos, zeigten einen Schmelzpunkt von 113°, der sich auch nicht änderte, als die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrom sublimirt wurde[1]). Die Beobachtungen über Löslichkeit und Fluorescenz derselben stimmen mit den Angaben Rembold's ganz überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}$
C	94.05	93.97
H	6.44	6.03

[1]) Hrn. Prof. Oser, der in einer anderen Richtung die Ellagsäure in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und zur Controlle das Ellagen nach Rembold dargestellt hat, verdanken wir die freundliche Mittheilung, dass er an diesem sorgfältig gereinigten Kohlenwasserstoffe den Schmelzpunkt 113° beobachtet habe, was wir zur Wahrung seiner Priorität hier ausdrücklich hervorheben wollen.

Die Dampfdichtenbestimmung, im Schwefeldampfe ausgeführt, führte zur Dichte:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}$
D	5.66	5.78

Pikrinsäureverbindung. Rembold erhielt bei dem Versuche eine Prikrinsäureverbindung in der bei dem Phenanthren angewendeten Weise darzustellen, den er vorzugsweise zur Vergleichung des Ellagens mit dem Phenanthren anstellte, nur eine sehr geringe Menge orangefarbiger Nadeln, während die Hauptmasse der Substanzen sich unverbunden wieder abschieden. Bei Beobachtung der gleichen Verhältnisse hatten wir denselben Erfolg. Wenn man aber die Lösung des Kohlenwassertoffs in Alkohol in möglichst concentrirter Form zu einer ungefähr äquivalenten Menge, ebenfalls gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung giebt und dann noch einen Theil des Lösungsmittels verdampft, so erhält man eine dickflüssige, rothe Masse, welche beim Erkalten zu einem Brei orangegelber, compacter Nadeln erstarrt. Dieselben wurden mittelst der Bunsen'schen Pumpe abgesaugt, mit möglichst wenig Alkohol gewaschen und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt, sowie der der Fluorenpikrinsäure Barbier's bei 81°.

Bei der Zerlegung mit Ammoniak zeigte die Verbindung folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3O$
Kohlenwasserstoff	41.8	42.1
Pikrinsäure . .	58.6	57.9

Bromverbindung. Löst man den Kohlenwasserstoff in Chloroform und versetzt mit Brom, so findet sofort starke Bromwasserstoffentwickelung statt; sobald diese bei Gegenwart überschüssigen Broms aufhört, verdunstet man im Wasserbade; es bleiben Krystalle zurück, die mit sehr wenig eines gelben Oeles getränkt sind. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Benzol erhält man sie rein. Aus concentrirten heissen Lösungen von Alkohol oder Benzol fällt die Bromverbindung in Gestalt kleiner, ganz weisser, atlasglänzender Blättchen, aus verdünnten scheidet sie sich beim Stehen in grosen, prachtvollen, durchsichtigen Tafeln ab. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Aether, leichter in Benzol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 165—166°. Barbier fand für Dibromfluoren 166—167°. Eine Brombestimmung führte zu den dieser Verbindung ensprechenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8Br_2$
Br	49.78	49.38

Unzweifelhaft geht die Identität dieser Bromverbindung mit dem Dibromfluoren aus einigen Winkelmessungen hervor, die Hr. v. Lang

an derselben vorzunehmen die Güte hatte und die vollkommen mit den entsprechenden Neigungswinkeln übereinstimmen, die Bouchardat an Barbier's Präparat beobachtete. Die Krystalle sind monoklinisch.

	v. Lang	Bourhardat
0P : ∞P∞	102° (appr.)	102.10°
∞P2 : 0P	94.58°	94.55°
∞P2 : ∞P2	132.54°	132.42°

Nitroverbindung. In concentrirter Salpetersäure löst sich der Kohlenwasserstoff in der Kälte zunächst nicht auf, beim Kochen schmilzt er zu einem rothen Oele, welches dann fast momentan unter Entweichen rother Dämpfe in Lösung geht. Entfernt man in diesem Momente vom Feuer, so erstarrt die Flüssigkeit eben so schnell zu einem Brei feiner, kaum gelblich gefärbter, verfilzter Nadeln. Sie lösen sich sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Am leichtesten können sie aus concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt, durch Absaugen mit der Pumpe und nachheriges Trocknen über Kalk gereinigt werden. Beim Erhitzen fangen sie schon unter 200° an sich braun zu färben und schmelzen bei 255—260° unter stürmischer Zersetzung.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der des Dinitrofluorens:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8(NO_2)_2$
C	60.93	60.97
H	3.52	3.13
N	11.24	10.93

Vergleicht man die hier mitgetheilten Resultate mit dem aus der Literatur über Fluoren respective Diphenylenmethan bekannten, so ergiebt sich unzweifelhaft die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe; nur bei den Nitroverbindungen zeigen sich erhebliche Differenzen, was eine Erklärung darin findet, dass Barbier seine Dinitroverbindung nicht frei von Monoderivat hatte. Es geht dies mit Sicherheit schon aus dessen Analysen hervor. Auch die Analysen Rembold's passten entschieden besser zu der Formel $C_{13}H_{10}$ als zu $C_{14}H_{10}$. Die irrigen Angaben Rembold's bezüglich des Schmelzpunktes und der Pikrinsäureverbindung, erklären sich leicht aus dem Umstande, dass derselbe nur wenig Material zur Verfügung hatte (ca. 8 Gr.), daher den Körper nicht von absoluter Reinheit erhalten und seine Derivate nicht studiren konnte. Ueberdiess ist bei Rembold für die Wahl der Formel $C_{14}H_{10}$ der Umstand entscheidend gewesen, dass für diese Zusammensetzung nebst den Analysen auch die Entstehung aus der gleich viel C enthaltenden Ellagsäure zu sprechen schien.

Wir bemerken ausdrücklich, dass wir eine kleine Probe Ellagsäure aus Granatwurzelrinde neuerdings über Zinkstaub destillirt und

den erhaltenen Kohlenwasserstoff als vollkommen identisch mit dem vorstehend beschriebenen gefunden haben, wodurch der Einwand beseitigt erscheint, dass etwa Ellagen aus Ellagsäure von anderer Abstammung, dennoch verschieden von Fluoren sein könne.

Wir führen noch an, dass wir aus unserem Kohlenwasserstoff eine Sulfosäure und daraus in der Kalischmelze ein krystallirtes, wahrscheinlich phenolartiges Produkt erhalten haben, dass wir aber, wie schon bemerkt, die weitere Untersuchung desselben, sowie die anderer Derivate und des rothen Nebenproduktes bei der Zinkstaubreaction, einstweilen bis zur Publication der Arbeiten von Schmitz aufgegeben haben.

Die verhältnissmässig niedere Temperatur, bei welcher Fluoren aus Ellagsäure entsteht und die relativ sehr grosse Ausbeute daran, schienen darauf hinzudeuten, dass dasselbe in einfacher genetischer Beziehung zur Ellagsäure stehe, und dass an der Hand dieser Reaction eine Aufklärung über die Structur dieser eigenthümlich constituirten Verbindung gewonnen werden könne. Wir halten es noch für verfrüht eine bestimmte Ansicht in dieser Beziehung auszusprechen und behalten uns speciell eine nähere Untersuchung der Ellagsäure zur Klärung dieser Verhältnisse vor.

Wir möchten jetzt nur darauf hinweisen, dass die Bildung von Ellagsäure und Fluoren einerseits, die von Rufigallussäure und Anthracen andererseits, gewisse Aehnlichkeiten zeigen, indem, wie es scheint, bei ersterer Reaction der Condensationsvorgang unter Mitwirkung nur einer Carboxylgruppe aus zwei Gallussäuremolekülen (unter gleichzeitiger diphenylartiger Bindung der beiden Benzolkerne), bei der letzteren dagegen unter Heranziehung beider Carboxyle verläuft.

---

215. Guido Goldschmiedt: Ueber die Zersetzungsprodukte eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko durch schmelzendes Kalihydrat.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 14. Februar 1878.]

(Eingegangen am 10. April; verles. in der Sitzung von A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurde mir von Hrn. Prof. Vogel ein aus der marokkanischen Abtheilung der Wiener Weltausstellung herrührendes Ammoniakgummiharz übergeben, welches von einer bisher nicht mit Bestimmtheit eruirten Umbellifere *(Ferula tingitana?)* abstammt und dessen von den des persischen Harzes abweichende pharmakognostische Eigenschaften es der Mühe werth erscheinen liessen, festzustellen, ob sich auch chemisch eine Verschiedenheit gegenüber der in dieser Richtung bereits untersuchten Sorte werde beobachten lassen.

Aus 475 Gr. der rohen Substanz wurden durch Extraction mit Weingeist 244 Gr. (also circa 51 pCt. eines hellgelb gefärbten Harzes gewonnen, welches mit der fünffachen Menge Aetzkali in bekannter Weise verschmolzen wurde. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Schmelze wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt, dessen wässrige Lösung, auf Zusatz von essigsaurem Blei, eine kleine Menge eines voluminösen, schwach gelb gefärbten Niederschlages giebt, der abfiltrirt und gewaschen wurde. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, hierauf eingedampft. Der Rückstand enthielt nur Resorcin, welches durch die jüngst von Barth und Weidel [1]) angegebene Reaction und durch Ueberführung in Fluorescein identificirt werden konnte. Der Bleiniederschlag wurde in warmem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelblei filtrirten Flüssigkeit krystallisirten nach dem Einengen eine kleine Menge einer pulverigen Substanz, die noch etwas gefärbt war, und daher nochmals auf dem Wege der Fällung durch Blei gereinigt wurde.

Unter dem Mikroskope zeigt sie regelmässige, scheinbar octaëdrische Formen. Sie schmilzt bei 265° unter Gasentwickelung und Schwärzung, ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und in Aether. Ausgezeichnet ist der Körper durch die prachtvolle rothe (einen Stich ins Violette zeigende) Färbung, die seine wässrigen Lösungen annehmen, wenn sie mit Eisenchlorid versetzt werden; auf Zusatz von kohlensaurem Natrium werden dieselben mehr weinroth; Salzsäure entfärbt sie.

Diese Reaction machte es wahrscheinlich, dass hier jener Körper vorliege, welchen Hlasiwetz und Barth [2]) in geringen Mengen bei der Oxydation des Drachenblutes, der Benzoë und des Gummigutt, nicht aber des Ammoniakharzes, durch schmelzendes Kalihydrat erhalten hatten. Diese Forscher wiesen auf die Aehnlichkeit hin, welche diese Substanz mit der von Hlasiwetz und Gilm [3]) in gleicher Weise aus dem Berberin dargestellten hat, ohne aber sich bestimmt für deren Identität auszusprechen.

Die aus dem marokkanischen Harze entstehende Säure halte ich bestimmt für verschieden von jener aus Berberin. Dafür sprechen die Fällbarkeit der ersteren durch Blei und die erheblichen Differenzen der analytischen Zahlen, welche bei ersterer ziemlich gut für die Formel $C_{10}H_{10}O_6$ [4]) stimmen. Von den bekannten Säuren dieser

[1]) Diese Berichte X, 1464.
[2]) Sitzungsber. der k. Akadem. d. Wissensch. LI, II.
[3]) Ebendaselbst XLIX, II.
[4]) Nach einer Analyse der freien Säure und des Silbersalzes, welches dem einer zweibasischen Säure obiger Formel entspricht.

Zusammensetzung ist vorliegende nach ihren Eigenschaften verschieden.

Hlasiwetz und Barth hatten bei ihren Versuchen aus dem Ammoniakgummi nur Resorcin erhalten [1]); ob der erwähnte Körper mit rother Eisenreaction, den diese Forscher aus anderen Harzen isolirten, mit dem hier beschriebenen übereinstimmt, ist zum Mindesten fraglich, da die von ihnen ausgeführten Analysen auf die Zusammensetzung $C_9H_8O_5$ hinwiesen.

Angeregt durch eine Mittheilung Prof. v. Barth's [2]) habe ich auch gewöhnliches käufliches Ammoniakharz nochmals derselben Behandlung unterworfen, ohne dass es mir gelungen wäre in dem Reactionsprodukt auch nur spurenweise den Körper mit rother Eisenreaction entdecken zu können, so dass man wohl annehmen muss, das marokkanische Ammoniakgummi sei in seiner Zusammensetzung etwas verschieden von den gewöhnlichen Sorten dieser Drogue.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

---

216. M. v. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenoldisulfosäure.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 14. Februar 1878, im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit welcher Senhofer [3]) aus den Phenolsulfosäuren gebromte Substitutionsprodukte erhielt, veranlasste mich, die Einführung von Brom auch in die Phenoldisulfosäure zu versuchen, wobei ich analog seinem Vorgange das Kalisalz der letzteren zum Ausgangspunkte nahm.

Die mässig concentrirte, wässrige Lösung dieses Salzes wurde tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren mit der entsprechenden Menge Brom (ein Molekül Brom auf ein Molekül der Verbindung) zusammengebracht und das Umrühren so lange fortgesetzt, bis das hinzugefügte Brom vollständig verschwunden war. Die nunmehr schwachgelb gefärbte Flüssigkeit hatte sich in Folge der energischen Reaction merklich erwärmt; nach dem Erkalten schieden sich

---

[1]) In „Husemann, Die Pflanzenstoffe", steht irrthümlich, es liefere auch Protocatechusäure.

[2]) Bei manchen später mit verschiedenen Harzen angestellten Versuchen in der Kalischmelze wurden von den früheren etwas abweichende Resultate erhalten. Speciell sei bemerkt, dass mehrere Proben von Gummigutt in der angegebenen Weise behandelt, keine Isuvitinsäure und dann gewöhnlich auch nur geringe Mengen von Phloroglucin lieferten. B.

[3]) Sitzungsb. d. Akad. Bd. LXII, Jahrg. 1870.

gelbe Krystalle in geringer Menge aus, welche entfernt und für sich untersucht wurden.

Die Hauptmasse des Bromprodukts wurde beim Abdampfen der Mutterlauge in Form von deutlichen, rhombischen Tafeln erhalten, die im Wasser sehr leicht, in Alkohol nur schwierig löslich sind. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Zur Reinigung wurde sie concentrirt, mit Alkohol ausgefällt, die ausgeschiedene schneeige Krystallmasse abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnenen Krystalle waren dann völlig weiss. Mit Eisenchlorid geben sie eine tief rubinrothe Färbung, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet. Diese Reaction ist so empfindlich, dass es nur selten gelingt, die Verbindung vollkommen farblos zu erhalten, weil der Eisengehalt des zum Abpressen verwendeten Papiers oder das Trocknen an der Luft genügt, um sie schwach rosenroth zu färben.

Die freie Säure erhielt ich durch Fällung des Kalisalzes mit Bleizucker, Auswaschen des Niederschlages, Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung und Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Bromphenol ganz schwach aufzutreten begann; die weitere Concentration erfolgte über Schwefelsäure im Vacuum. Nach einigen Tagen war die ganze Masse erstarrt. An der Oberfläche erschien sie graubraun, im Bruche gelblich und von krystallinischem Gefüge.

Da die so gewonnene Säure noch Spuren von Aschenbestandtheile enthielt, wurde sie in Alkohol-Aether aufgenommen, die Lösung von dem unlöslichen Rückstand getrennt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei hatten sich die Schalenwände mit rothbraunen Krusten berindet, aus welchen auch nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Säure nur in Form einer compacten, dunkelgefärbten, krystallinischen Masse erhalten werden konnte. Im Wasser und bei längerem Stehen an der Luft zerfliesst sie, auch in Alkohol löst sie sich leicht, in Aether dagegen nur schwierig. Mit Eisenchlorid giebt sie dieselbe Reaction wie das Kalisalz, beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure. Von einer Analyse musste Umgang genommen werden, da sie sich schon durch längeres Trocknen bei 100° zersetzt, und freie Schwefelsäure entstehen lässt, während sie selbst nach wochenlangem Stehen im Exsicator nicht wasserfrei erhalten werden konnte. Durch die übereinstimmenden Analysen ihrer weiter unten beschriebenen Salze ist es aber zweifellos festgestellt, dass ihr die Formel

$$C_6 H_5 Br S_2 O_7$$

zukommt.

Zunächst wurde das bereits beschriebene Kalisalz der Analyse

unterworfen. Es scheint ohne Wasser zu krystallisiren[1]) und lieferte, bei 150° getrocknet, folgende Zahlen:

$C_6 H_3 Ba K_2 S_2 O_7$.

	Berechnet	Gefunden
C	17.60	17.71
H	0.73	0.85
Br	19.56	19.63
S	15.65	15.42
K	19.07	18.93.

Barytsalz.

Wird eine kochend heisse Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium versetzt, so entsteht eine weisse, mikrokrystallinische Fällung, aus undeutlichen Tafeln bestehend, welche nach sorgfältigem Waschen mit Wasser abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt, das Barytsalz der Säure darstellt. Lufttrocken verliert es bei 120° 6.15 pCt. Wasser, die Formel

$$C_6 H_3 Br Ba S_2 O_7 + 2 H_2O$$

verlangt 7.14 pCt. Demgemäss musste das Salz schon zum Theile verwittert sein. Die Analyse ergab:

$C_6 H_3 Br Ba S_2 O_7$.

	Berechnet	Gefunden
C	15.38	15.20
H	0.64	0.69
Br	17.10	16.77
S	13.68	13.43
Ba	29.27	29.12.

Bleisalz.

Man erhält es durch Fällung einer kochenden Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker. Es bildet wie das Barytsalz ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden kann. Bei der mikroskopischen Untersuchung erwies sich die Fällung als ein Aggregat von vielfach gekreuzten, kurzen und feinen Nadeln. Dieses Salz ist auch in kaltem Wasser in nicht unerheblicher Menge löslich, weshalb es sich empfiehlt, zur Darstellung möglichst concentrirte Lösungen zu verwenden. Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse ergab einen Bleigehalt von 38.55 pCt., die Formel $C_6 H_3 Br Pb S_2 O_7$ verlangt 38.48 pCt.

---

[1]) Zwar ergab sich beim Trocknen ein Gewichtsverlust von 1.18 pCt., da aber die Formel $C_6 H_3 Br K_2 O_7 + H_2O$ 4.22 pCt. verlangt, so ist dieser Verlust wahrscheinlich von mechanisch beigemengten oder eingeschlossenem Wasser herrührend, zumal das Salz unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheint.

Silbersalz.

Versetzt man die kalte Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber, so bleiben beide Flüssigkeiten ziemlich lange ohne Einwirkung auf einander. Erhitzt man aber zum Kochen, so erfolgt die Umsetzung sogleich. Es scheidet sich ein weisses, deutlich krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope kurze, rhombische Säulen, daneben aber auch tafelförmige Formen erkennen lässt. Gefundener Silbergehalt 42.64 pCt., berechnet nach der Formel $C_6 H_3 Br Ag_2 S_2 O_7$ 43.03 pCt.

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft der hier beschriebenen Monobromphenoldisulfosäure, mit fast allen Metallen im Wasser lösliche Salze zu bilden. Ein Lösung des Kalisalzes wird nicht gefällt durch Cobaltnitrat, Chromchlorid, Nickelsulfat, Urannitrat, Kupfersulfat- und Acetat, Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Chlorcalcium. Platinchlorid erzeugt allerdings einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der jedoch nichts ist als PtK_2Cl_6.

Die Eingangs erwähnten, gleich nach dem Erkalten der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit ausgeschiedenen gelben Krystalle hatten die Form von kurzen, zerbrechlichen Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren lichter wurden, ohne dass es indessen gelang, sie vollständig farblos zu erhalten. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz zeigte, dass das Kalisalz einer zweifach gebromten Phenolmonosulfosäure vorlag:

$C_6 H_3 Br_2 KSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	19.46	19.37
H	0.81	1.15
Br	43.24	42.93
S	8.85	8.48
K	10.54	10,32.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob diese Verbindung mit einer der von Senhofer dargestellten identisch sei, oder ob vielleicht eine noch unbekannte Isomere vorliege.

Zunächst wurden die Krystalle der mikroskopischen Prüfung unterworfen und hierbei zeigte sich, das, was mit freiem Auge nicht zu erkennen war, neben den weitaus vorherrschenden mikroskopischen Nadeln auch kleine Blättchen vorhanden war. Die Fähigkeit, in zwei verschiedenen Formen zu krystallisiren, beobachtete Senhofer auch bei dem aus phenolorthsulfosaurem Kali[1]) und Brom dargestellten Salze: die Nadeln waren wasserfrei, die Blättchen krystallwasserhaltig. Dasselbe fand ich bei meiner Substanz, und es gelang mir, durch

[1]) In der Senhofer'schen Abhandlung als Metasalz bezeichnet, entsprechend den damaligen Anschauungen.

rasches Abdampfen der wässrigen Lösung das Salz frei von Blättchen und von Krystallwasser zu erhalten.

Es wurde ferner seine Reaction auf Eisenchlorid und Bleizucker untersucht. Mit ersterem giebt es eine höcht intensive, violette Färbung, durch Bleizucker wird es sofort weiss gefällt.

Fasst man das Gesagte zusammen, so hat man Grund, diese Verbindung für identisch mit der von Senhofer aus der Phenolorthosulfosäure erhaltenen anzusehen, mit welcher sie die Krystallform, den Mangel an Krystallwasser in der einen Form, die Reaction mit Eisenchlorid und die Fällbarkeit durch Bleizucker theilt. [Das entsprechende aus der Parasulfosäure dargestellte Salz enthält nach Senhofer in seiner nadeligen Form ein Molekül Wasser, giebt mit Eisenchlorid nur eine schwache Farbenreaction und wird erst durch Bleiessig gefällt.] Es ist somit bewiesen, dass bei dieser allerdings nur in untergeordnetem Grade sich vollziehenden Reaction eine Sulfogruppe wahrscheinlich an der Parastelle durch den Einfluss des Broms eliminirt wurde.

Die Mutterlage, aus welcher das monobromphenoldisulfosaure Kali krystallisirt war, durchlief beim weiteren Concentriren die Nüancen von Gelb in Braun. Unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff schieden sich würfelförmige Krystalle von Bromkalium und daneben feine Nadeln von schwefelsaurem Kali aus. Der Rest der Mutterlauge war auf dem Wasserbade nicht zur Trockne zu bringen. Ein Tropfen davon auf Platinblech erhitzt, verbrannte ohne den charakteristischen Geruch nach Bromphenol und ohne Hinterlassung eines feuerbeständigen Rückstandes. Dabei reagirte die Flüssigkeit stark sauer und gab mit Eisenchlorid die bekannte rubinrothe Färbung, woraus zu schliessen war, dass sie freie Disulfosäure enthielt.

Versucht man, sich über den Vorgang bei der Bildung der Monobromphenoldisulfosäure sowie der anderen Produkte Rechenschaft zu geben, so gelangt man mit Berücksichtigung aller Nebenumstände zu folgenden Gleichungen, welche wenigstens in Bezug auf die Endprodukte ihre Giltigkeit haben:

$$\text{I.}\quad C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3K\\SO_3K\end{cases} + Br_2 = HBr + C_6H_2\begin{cases}OH\\Br\\SO_3K\\SO_3K\end{cases}$$

$$\text{II.}\quad 3\left[C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\SO_3O\end{cases}\right] + 3\,Br_2 + H_2O = C_6H_2\begin{cases}OH\\Br\\SO_3K\\SO_3K\end{cases}$$

$$+ C_6H_2\begin{cases}OH\\Br\\Br\\SO_3K\end{cases} + C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\SO_3H\end{cases} + KBr + 2\,HBr + K_2SO_4.$$

Da die Bildung der oben erwähnten, einfach gebromten Verbindungen leicht und ohne die Bildung grösserer Mengen von Nebenprodukten erfolgte, so lag es nahe zu versuchen, ob auf demselben Wege, bloss durch Anwendung einer entsprechend grösseren Menge Brom nicht mehrfach gebromte Verbindungen zu erhalten seien. Dieser Versuch misslang.

Lässt man nämlich überschüssiges Brom auf das Kalisalz der Phenoldisulfosäure einwirken, so scheidet sich auch bei sehr verdünnter Lösungen sofort eine gelbe, verfilzte Krystallmasse aus, die sich in heissem Wasser nur sehr schwierig, in Alkohol und Aether dagegen mit grosser Leichtigkeit löst. Ich reinigte den Körper durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen, flockigen Gerinnsels. So erhielt ich lange, seidenglänzende Nadeln, die auf Platinblech rückstandslos verbrannten und sich bei näherer Prüfung als Tribromphenol erwiesen. Alle Eigenschaften desselben, wie auch der Schmelzpunkt, der bei 96° gefunden wurde, bestätigen dies.

Aus der Mutterlauge wurden zunächst noch geringe Mengen von Tribromphenol gewonnen und weiterhin reichliche Krystallansätze von Bromkalium und schwefelsaurem Kali. Beim weiteren Concentriren erhielt ich in sehr geringer Menge derbe Nadeln eines glänzend braunen, aschenfreien Körpers, der sich in Alkohol und Aether leicht löste, brom- und schwefelhaltig war, dessen Quantität aber zu einer Analyse nicht ausreichte.

Zuletzt entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff und es hinterblieb ein brauner, stark saurer Syrup, der beim längeren Eindampfen auf dem Wasserbade intensiv den Geruch nach Phenol verbreitete, ohne dass er zur Trockne gebracht werden konnte. Beim Erhitzen eines Tropfens auf Platinblech entwickelten sich Schwefelsäuredämpfe, während die Substanz rückstandslos verbrannte. Mit Eisenchlorid gab er die Reaction der Phenoldisulfosäure, mit Chlorbarium die Schwefelsäurereaction. Es hatte sich sonach freie Schwefelsäure und freie Disulfosäure gebildet, ein Vorgang, der durch nachstehende Gleichung seine Erklärung finden kann:

$$2\left[C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3K\\SO_3K\end{cases}\right] + 3Br_2 + 2H_2O = C_6H_2\begin{cases}OH\\Br\\Br\\Br\end{cases} + C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\SO_3H\end{cases}$$
$$+ HBr + 2KBr + K_2SO_4 + H_2SO_4\ ^{1)}.$$

War sonach der Versuch, eine mehrfach gebromte Disulfosäure zu erhalten, als gescheitert zu betrachten, so blieb er insofern nicht

[1]) Es ist zu bemerken, dass die freie Schwefelsäure erst nach dem Auskrystallisiren des Bromkaliums auftrat.

uninteressant, als durch die Bildung von Tribromphenol neben einer weiteren Substituirung auch die Auslösung sämmtlicher Schwefelsäurereste durch Brom erwiesen war.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich den Versuch machte, durch schmelzendes Kali in der Bromphenoldisulfosäure die substituirenden Gruppen durch OH zu ersetzen. Nach den bisher bekannt gewordenen Erfahrungen war der Erfolg allerdings mehr als zweifelhaft. In der That erhielt ich, gleichviel ob die Dauer der Schmelze eine längere oder kürzere war und obwohl sich schwefligsaures Kali und Bromkalium massenhaft gebildet hatten, nach dem Ansäuern, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren, neben einigen Harzflocken nur sehr geringe Mengen eines braunen, im Wasser löslichen Syrups, der einzelne Krystalle eingebettet enthielt, mit Eisenchlorid eine missfarbige Reaction zeigte und durch Bleizucker röthlich gefällt wurde. Die Hauptmenge der zum Versuche verwendeten Substanz musste vollständig oxydirt sein, denn auch die mit Aether extrahirte saure Flüssigkeit zeigte nur Spuren von organischer Substanz.

Wien, Univ.-Laborat. des Prof. v. Barth.

---

217. M. Kretschy: Ueber Trisulfooxybenzoësäure.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 28. Februar 1878.]
(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Methode der Darstellung höherer aromatischer Sulfosäuren von Barth und Senhofer, nach welcher es gelungen war Disulfobenzoësäure, Toluoldisulfosäure, Benzol- und Phenoltrisulfosäure und Naphtalintetrasulfosäure zu erzeugen, liess es von Interesse erscheinen, auch Metaoxybenzoësäure der Einwirkung von Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure unter erhöhtem Drucke auszusetzen, um die Anwendbarkeit der Reaction, insbesondere auf aromatische Säuren des weiteren zu constatiren. Die genannte Verbindung wurde deshalb gewählt, weil sie bekanntermassen unter den drei isomeren hydroxylirten Benzoësäuren die beständigste ist, also secundäre Produkte etwa durch Abspaltung der Carboxylgruppe wahrscheinlich nicht zu erwarten waren. Der Erfolg hat diese Voraussetzungen bestätigt, indem es ohne wesentliche Nebenreaction gelang, dreimal die SO_3H-Gruppe in der Molekül der Oxybenzoësäure einzuführen.

Die Darstellung der Trisulfooxybenzoësäure geschah auf folgende Weise:

10 Gr. Oxybenzoësäure wurden mit 20 Gr. Vitriolöl in einer Porzellanschale etwärmt, während unterdessen das zum Einschliessen bestimmte trockne Glasrohr mit 15 Gr. wasserfreier Phosphorsäure beschickt wurde. War dies geschehen, so wurde die syrupdicke Lösung

der Oxybenzoësäure in Vitriolöl noch vor ihrem Erkalten zugegossen, dann 20 Gr. wasserfreier Schwefelsäure nachgefüllt und zugeschmolzen. Die Röhren wurden im Luftbad bei 250° C. 5—6 Stunden lang erhitzt.

Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt rothbraun, zähflüssig, bisweilen von einer beweglicheren Schichte schwefeliger Säure überlagert. An der Röhrenwand haftete ein anscheinend krystallinischer Belag, der seiner geringen Menge halber nicht näher untersucht werden konnte. Die Röhren waren jedesmal stark angegriffen. Beim Oeffnen derselben entströmten beträchtliche Mengen schwefeliger Säure, doch war der Druck im Rohre meist mässig.

Der Röhreninhalt wurde in wenig Wasser gegossen, hierauf unter Wasserzusatz anhaltend gekocht, dann nach dem Verjagen der schwefeligen Säure mittelst kohlensauren Bleies oder kohlensauren Kalkes von Schwefelsäure und Phosphorsäure befreit. Die Bleibehandlung, welche schneller ein reineres Produkt liefert, ist deshalb nicht besonders empfehlenswerth, weil das sich bildende basische Bleisalz der neuen Sulfosäure in Wasser ausserordentlich schwer löslich ist. Das Kalksalz hingegen ist leicht löslich und findet sich vollständig neben etwas Gyps im Filtrate. Durch wiederholtes Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit wenig Wasser liess sich der schwefelsaure Kalk entfernen und die Lösung gab nun mit basisch-essigsaurem Blei einen voluminösen, weissen Niederschlag, der nach dem Zerlegen mittelst Schwefelwasserstoff wie das früher erwähnte Bleisalz die freie Säure lieferte. Etwa vorhandene Spuren von Asche entfernt man durch Behandlung mit Aether-Alkohol.

Die freie Säure blieb nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure flüssig; sie hat das Aussehen eines honiggelben Syrupes, schmeckt bitter und ist äusserst hygroskopisch. Bei 100° C. getrocknet, gab sie Wasser ab und behielt dann eine Zeit lang ein constantes Gewicht; weiter bei 100° getrocknet, nahm sie an Gewicht etwas zu und spaltete endlich Schwefelsäure ab. Die mit vieler Vorsicht ausgeführte Analyse der bei 100° C. getrockneten freien Säure lässt annehmen, dass dieselbe bei 100° noch 4 Moleküle Wasser zurückhalte, also der Formel entspreche

$$C_6H\left\{\begin{matrix} OH \\ SO_3H \\ SO_3H \\ SO_3H \\ COOH \end{matrix}\right. + 4H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
C	18.28	18.66
H	3.08	3.11
S	21.23	21.11.

Die freie Säure und ihre Salze geben, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, eine intensiv carminrothe Farbe, welche durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron verschwindet.

Basisches Bleisalz. Wurde der Röhreninhalt mit kohlensaurem Blei abgesättigt und der Niederschlag in der Kochhitze ausgezogen, so erhielt man im Filtrat wasserhelle, etwa 1 Cm. lange Nadeln, einzeln oder in Büschelform. Sie sind lufttrocken opak, weiss, enthalten 3 Moleküle Krystallwasser und entsprechen der Formel

$$C_6H\begin{cases}Opb\\3(SO_3\,pb)\\COOpb\end{cases}+3H_2O.$$ [1]

Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser bei 235°.

	Gefunden		Berechnet
$3H_2O$	5.77	5.69	5.71.

Das getrocknete Salz gab analysirt:

	Gefunden		Berechnet $C_7HS_3O_{12}pb_5$
C	9.36	—	9.43
H	0.16	—	0.11
Pb	57.94	58.22	58.18
S	10.63	—	10.77.

Neutrales Bleisalz. Zufällig erhalten durch partielle Ausfällung des basischen Salzes mittelst Schwefelwasserstoff. Es wurde das in Wasser aufgeschwemmte basische Salz solange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis der Niederschlag homogen schwarz erschien. Beim Filtriren vom Schwefelblei krystallisirte fast sofort das ganze Filtrat in Form seideglänzender, wasserheller Nadeln von radiärer Anordnung. Die Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und analysirt. Sie haben lufttrocken die Zusammensetzung

$$C_6H\begin{cases}OH\\3(SO_3\,pb)\\COO\,pb\end{cases}+8H_2O$$

verlieren ihr Krystallwasser bei 203° und bräunen sich, über 210° erhitzt.

	Gefunden	Berechnet
$8H_2O$	15.65	15.45.

Eine Bleibestimmung des getrockneten Salzes ergab

	Gefunden	Berechnet $C_7H_2S_3O_{12}pb_4$
Pb	52.33	52.33.

Neutrales Kalisalz. Dargestellt durch nicht ganz vollständiges Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kali, Fällen mit

[1]) pb = 103.5; Pb = 2pb.

Alkohol, Filtriren und Umkrystallisiren aus Wasser. Zuerst schiessen lange, dünne Nadeln an, beim Concentriren erstarrt aber die ganze Masse warzig krystallinisch. Das lufttrockene Salz entspricht der Formel

$$C_6H\left\{\begin{array}{l}OH\\3(SO_3K)\\COOK\end{array}\right. + 2H_2O.$$

Bei 220° getrocknet ergab es:

	Gefunden	Berechnet
$2H_2O$	6.51	6.39.

Das getrocknete Salz gab analysirt:

	Gefunden	Berechnet $C_7H_2S_3O_{12}K_4$
C	16.06	15.88
H	0.80	0.37
K	29.42	29.50.

Basisches Kalisalz. Ich erhielt das basische Kalisalz aus dem Kalksalz, indem die heisse, wässerige Lösung desselben mit kohlensaurem Kali ausgefällt und das Filtrat, welches etwas überschüssiges, kohlensaures Kali enthielt, zur Krystallisation eingeengt wurde. Zuerst fiel ein mikrokrystallinisches Pulver heraus. Später, nach wochenlangem Stehen setzten sich grössere Krystalle am Boden der Schale fest, eine zusammenhängende Kruste bildend: Prismen mit rhombischem Querschnitt, wahrscheinlich dem monoklinischen System angehörig. Beiderlei Krystalle reagirten alkalisch. Das mikrokrystallinische Pulver entspricht der Formel

$$C_6H\left\{\begin{array}{l}OK\\3(SO_3K)\\COOK\end{array}\right. + 2H_2O.$$

Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser bei 225°.

	Gefunden		Berechnet
$2H_2O$	6.06	6.07	5.94.

Das getrocknete Salz gab analysirt:

	Gefunden		Berechnet $C_7HS_3O_{12}K_5$
C	14.43	—	14.77
H	0.38	—	0.17
K	34.38	34.58	34.39.

Die mikroskopischen Krystalle hatten mehr Krystallwasser und waren etwas kalireicher in Folge von hartnäckig anhaftenden Spuren kohlensauren Kalis.

Cadmiumsalz. Es wurde erhalten durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Cadmium in der Hitze. Die wässerige Lösung des Salzes dickt sich allmälig über Schwefelsäure zu einem blasigen Syrup ein, welcher endlich unter einer glatten Oberfläche kry-

stallinisch erstarrt. Das Salz ist blass bräunlich. Lufttrocken entspricht es der Formel

$$C_6H\begin{cases}OH\\3(SO_3cd)\\COOcd\end{cases}^{1)} + 3H_2O.$$

Bei 210° getrocknet, gab es

	Gefunden	Berechnet
$3H_2O$	8.45	8.27.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet $C_7H_2S_3O_{12}cd_4$
C	13.91	14.04
H	0.75	0.33
Cd	37.49	37.45.

Das Kupfersalz, wie das Cadmiumsalz dargestellt, ist grün und wird endlich wie dieses krystallinisch. Bei 225° getrocknet, entspricht es der Formel

$$C_6H\begin{cases}OH\\3(SO_3cu).\\COOcu\end{cases}^{2)}$$

	Gefunden	Berechnet
Cu	25.15	25.31.

Barytsalz. Die concentrirte Lösung der freien Säure wurde in der Kälte mit überschüssigem kohlensauren Baryt behandelt, die Salzlösung filtrirt, mit Alkohol gefällt und gewaschen. Der weisse Niederschlag wurde hierauf mit etwas Wasser benetzt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Er zeigt unter dem Mikroskop längliche, durchsichtige Schüppchen, hält Krystallwasser, welches er bei 200° abgiebt und entspricht dann der Formel

$$C_6H\begin{cases}OH\\3(SO_3ba).\\COOba\end{cases}^{3)}$$

	Gefunden	Berechnet
Ba	42.25	42.28.

Erhitzt man die Lösung des neutralen Salzes mit überschüssigem kohlensauren Baryt längere Zeit zum Kochen, so tritt eine eigenthümliche Zersetzung ein; dem kohlensauren Baryt ist ausser etwas ausgeschiedenem, neutralen Salze eine beträchtliche Menge schwefelsauren Baryts beigemengt und die Flüssigkeit enthält dann vorzugsweise disulfooxybenzoësauren Baryt. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Alkohol und krystallisirt das herausgefallne Pulver aus Wasser um. Geringe Mengen von unzersetztem, trisulfonsauren Salze

---

1) cd = 56; Cd = 2cd.
2) cu = 31.7; Cu = 2cu.
3) ba = 68.5; Ba = 2ba.

scheiden sich beim Concentriren zuerst ab und werden durch Filtration entfernt. Aus der Lösung krystallisirten dann fast farblose Schuppen und Lamellen, welche 4 Molekülе Krystallwasser enthalten, entsprechend der Formel

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\2(SO_3ba)\\COOba\end{cases}+4H_2O.$$

Das lufttrockne Salz gab bei 190° getrocknet

	Gefunden		Berechnet
$4H_2O$	12.80	12.84	12.57.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab

	Gefunden	Berechnet $C_7H_3S_2O_9ba_3$
C	16.51	16.57
H	0.97	0.59
Ba	40.18	40.06
S	12.55	12.78.

Es sind also hier offenbar aus 2 Molekülen Trisulfosäure $2SO_3ba$-Gruppen ausgetreten, die mit Wasser $SO_4Ba+SO_4H_2$ erzeugten, welch' letztere sofort wieder überschüssigen, kohlensauren Baryt zerlegte und neuerdings SO_4Ba bildete.

Ein ähnlicher Vorgang fand auch statt, wenn man die neutrale Lösung des trisulfosauren Baryts für sich auf dem Wasserbade anhaltend erhitzt. Es beginnt ein pulverförmiger Niederschlag sich auszuscheiden, welcher vorzugsweise aus schwefelsaurem Baryt mit wenig Tri- und Disulfosalz besteht. Die Reaction kann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\left[C_6H\begin{cases}OH\\3(SO_3ba)\\COOba\end{cases}\right]+2H_2O=2\left[C_6H_2\begin{cases}OH\\2(SO_3ba)\\COOba\end{cases}\right]+SO_4Ba+SO_4H_2$$

und weiterhin

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\2(SO_3ba)\\COOba\end{cases}+SO_4H_2=SO_4Ba+C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3ba\\SO_3H\\COOH\end{cases}.$$

In diesem Stadium musste die früher neutrale Flüssigkeit in Folge der Bildung von saurem Salz, eventuell freier Sulfosäure auch sauer reagiren, was in der That im hohen Grade der Fall war.

In der Kalischmelze wird die Trisulfooxybenzoësäure fast vollständig verbrannt. Aether entzieht der angesäuerten Lösung nur Spuren eines Körpers, welcher die qualitativen Reactionen der Pyrogallussäure giebt. Das vom Aether Ungelöste enthält geringe Mengen Oxalsäure.

Ein Versuch, das letzte vertretbare Wasserstoffatom der Trisulfosäure durch Brom zu ersetzen, blieb vorläufig ohne Erfolg. Es wird Schwefelsäure gebildet und man erhält Gemische, in denen, wie es scheint, Monobromdisulfo- und Dibrommonosulfooxybenzoësäure enthalten sind.

Wien, Univ.-Laborat. des Prof. L. v. Barth.

---

218. C. Etti: Ueber das Bixin.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien am 7. Februar 1878 vorgelegt und im Auszug mitgetheilt vom Verfasser.]
(Eingegangen am 10. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 7. Jahrgang dieser Berichte S. 446 habe ich die Mittheilung gemacht, dass es mir gelungen ist, aus dem Orlean des Handels, dem Fruchtbrei von *Bixa orellana* Lin., einen Farbstoff in Form einer krystallinischen Natriumverbindung abzuscheiden, aus welcher sich der Farbstoff selbst, den ich mit dem Namen „Bixin" [1]) bezeichnen will, in Krystallblättchen darstellen lässt.

Frühere Angaben [2]) über diesen Gegenstand übergehend, will ich gleich damit beginnen, eine verlässliche Vorschrift zu geben, nach welcher sich das Bixin leicht und sicher gewinnen lässt, wozu ich mich des Cajenne-Orleans bediente, welches ausser dem krystallisirten Bixin noch amorphes Bixin und eine dunkelrothe, weiche, harzige Substanz enthält.

1.5 Kilo [3]) des käuflichen von Blättern gereinigten Orleans werden in einem geräumigen Gefäss mit 2.5 Kilo 80procentigem Weingeist, dem ungefähr 150 Gr. calcinirte Soda zugefügt wurden, im Wasserbade bei beiläufig 80° C. digerirt. Es tritt hierbei Kohlensäureentwickelung ein und der anfänglich roth gefärbte Inhalt des Gefässes verwandelt sich in einen gleichartigen, braun gefärbten Brei, während die Farbstoffe sich in Lösung befinden. Man filtrirt schnell noch warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Pressplatten und zieht ihn hierauf neuerdings mit 1.5 Kilo 60procentigem Weingeist in der Wärme aus. Die Filtrate der ersten und zweiten Extraction werden vereint und

---

[1]) Preisser, der sich mit der Untersuchung des Orleans beschäftigte, bezeichnete mit diesem Namen einen amorphen, offenbar unreinen rothen Farbstoff.

[2]) Chevreul, Leçons de chimie appliquée à la teinture. — Boussingault, Annal. de chimie et de physique II, XXVIII, 440. — John, Chemische Schriften II, 37. — Kerndt, Jahresbericht 1849, 475. — Piccard, Dingler's polytechn. Journal 162, S. 189. — Preisser, Annal. d. Chemie u. Pharm. 52, S. 382. — Bolley u. Mylius, Journal für prakt. Chemie 98, S. 359. — Stein, W., dasselbe 102, S. 175.

[3]) Diese Quantität auf einmal zur Extraction zu verwenden, erschien mir am vortheilhaftesten und ich habe auf solche Weise jedesmal ungefähr 15 Kilo Orlean in einer Tour verarbeitet.

mit der Hälfte ihres Volumens Wasser versetzt, wodurch ein Theil der Natriumverbindung nach dem Erkalten sich ausscheidet, während die vollständige Fällung derselben auf Zusatz der nöthigen Menge einer concentrirten Sodalösung erfolgt. Nach mehrtägigem Stehen sammelt man den Niederschlag, welcher krystallinisch ist, auf einem Tuche, und befreit ihn durch starkes Pressen von der anhängenden Mutterlauge, deren weitere Verarbeitung ich weiter unten beschreiben will. Ersterer wird zur Reinigung umkrystallisirt und zu diesem Zwecke partieweise in einem Ueberschusse von 60 pCt. Weingeist im Wasserbade bei 70—80° C. gelöst, rasch filtrirt, das Filtrat wieder, wie oben angegeben, zum vollständigen Ausfällen des Niederschlags nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Sodalösung vermischt. Das Ausgeschiedene wird nach einigen Tagen auf einem Tuche gesammelt und abgepresst, dann gleich mit verdünntem Weingeist zu einem dicken Brei angerieben und mit ziemlich concentrirter reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Das neu ausgeschiedene Bixin wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen, gepresst und schliesslich bei 100° getrocknet.

Zur Darstellung der übrigen Orleanfarbstoffe wurden sämmtliche vom Bixinnatrium abfiltrirten Flüssigkeiten verwendet. Diese werden mit HCl angesäuert, wodurch ein rother, voluminöser Niederschlag entsteht, der nach dem Auswaschen mit Wasser abgepresst und bei 20—30° C. getrocknet, dann zu einem feinen Pulver zerrieben, so lange mit Aether extrahirt wird, bis dieser nur noch schwach gelblich gefärbt abläuft. Der Aether hinterlässt nach dem Verdampfen eine schwarzrothe harzige Masse, die bis jetzt nicht näher untersucht wurde. Der in Aether unlösliche Theil ist das amorphe Bixin.

Das nach obiger Angabe dargestellte krystallisirte Bixin ist nach dem Trocknen von dunkelrother Farbe, hat einen Stich ins Violette und zeigt Metallglanz. Es erscheint in mikroskopischen, länglich viereckigen Blättchen, schmilzt bei 175—176° C. und verkohlt in höherer Temperatur. Es knirscht beim Reiben und wird elektrisch. In Wasser ist es unlöslich, äusserst wenig in Aether, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Chloroform und kochender Alkohol nehmen mehr davon auf. Das reine Bixin wird selbst bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht verändert. Bei 120° C. getrocknet, liefert es bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_{28}H_{34}O_5$ führen.

	Gefunden			Berechnet
C	74.78	74.50	74.63	74.67
H	7.52	7.75	7.71	7.55.

Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die Analyse der Kalium- und Natriumverbindungen bestätigt.

Bixinnatrium. Im Bixin können sowohl ein, als zwei Atome Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden. Zur Darstellung der Mononatriumverbindung wurde folgendermassen verfahren. 10 Gr. Bixin wurden im Wasserbade bei 70—80° C. in 300 Cc. Weingeist von 12 pCt. unter Zusatz von 1.2 Gr. kohlensauren Natriums (wasserfreies) gelöst und filtrirt. In der Kälte scheidet sich ein Theil des Bixinnatriums in dunkelrothen, metallisch glänzenden, prächtig irisirenden Kryställchen ab, welche durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden. Aus dem Filtrate fällt Sodalösung den noch gelösten Theil der Verbindung, die getrocknet eine dunkel kupferrothe Krystallmasse darstellt. Sie ist in wässerigem Weingeist leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. In Wasser löst sie sich nicht vollständig, die Lösung ist stets trübe. Sie enthält Krystallwasser, welches sich jedoch nicht direct bestimmen lässt, da das Bixinnatrium schon beim Trocknen über Schwefelsäure Zersetzung erleidet. Es nimmt nämlich, sobald die anhängende Feuchtigkeit entfernt ist, bedeutend an Gewicht zu und seine Farbe wird hellroth. Auch in wässerigem Weingeist gelöst und auf 100° erhitzt, wird die Natriumverbindung verändert. Die anfangs intensiv roth gefärbte Flüssigkeit wird bald braunroth und erhält man sie lange genug im Sieden, so fällt, wie aus der beim Trocknen über Schwefelsäure zersetzten Verbindung, Sodalösung keinen krystallinischen Niederschlag aus und das durch H Cl frei gemachte Bixin ist amorph.

Die gefundenen Zahlen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz entsprechen der Formel $C_{28}H_{33}NaO_5 + 2H_2O$.

	Gefunden				Berechnet
C	66.02	—	65.98	—	66.14 pCt.
H	7.64	—	7.35	—	7.28 -
Na	—	4.43	—	4.76 pCt.	4.52 -

Die zwei Atome Natrium enthaltende Verbindung des Bixins wurde dargestellt, indem 20 Gr. Bixin mit 600 CC. zwölfprocentigem Weingeist und 10 Gr. Natriumcarbonat mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurden, wobei allerdings ein Theil des Bixins in den amorphen Zustand übergeführt wird. Nach längerem Stehen in der Kälte findet man in dem Filtrate eine zunächst harzige Ausscheidung eines Natronsalzes, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine zu einem dunkel kupferrothen Pulver zerreibliche Masse darstellt.

Die gefundenen Werthe stimmen auf die Formel

$$C_{28}H_{32}Na_2O_5 + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden			
C	63.40 pCt.	63.27	—	63.21	—
H	6.80 -	7.02	—	7.11	—
Na	8.68 -	—	8.60	—	8.65 pCt.

Bixinkalium. Die beiden Kaliumverbindungen des Bixins wurden unter Anwendung von Kaliumcarbonat auf analoge Weise dargestellt, wie die des Natriums. Sie gleichen auch im Aussehen, Farbe und Löslichkeit der letzteren und krystallisiren ähnlich dieser mit 2 Mol. Krystallwasser, das sich durch Trocknen ebenfalls nicht ohne Veränderung entfernen lässt. Die Analyse der kaliumärmeren Verbindung liefert folgende Werthe.

	Gefunden		Berechn. f. $C_{28}H_{32}KO_5+2H_2O$
C	63.88	—	64.12 pCt.
H	7.27	—	7.02 -
K	—	7.54 pCt.	7.44 -

die der zweiten Verbindung hingegen folgende Resultate:

	Gefunden		Berechn. f. $C_{28}H_{32}K_2O_5+2H_2O$
C	59.88	—	59.78 pCt.
H	6.58	—	6.40 -
K	—	13.64 pCt.	13.88 -

Mit Ammoniak bildet das Bixin ebenfalls krystallisirende Verbindungen, dagegen mit Calcium und Barium in Wasser und Weingeist unlösliche, amorphe Niederschläge.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Bixin kornblumenblau gefärbt; verdünnt man mit Wasser, so fällt ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag. Diese Reaction lässt die geringste Menge Bixin ausnehmend deutlich erkennen.

Concentrirte Salpetersäure sowohl als übermangansaures Kalium greifen das Bixin sehr heftig an und das Produkt ist hauptsächlich Oxalsäure. Mit Aetzkali lässt sich das Bixin nicht verschmelzen, sondern scheidet sich unter Entwickelung von stark riechenden Gasen als schwarzbraune, schwammige Masse auf der Oberfläche ab, die zuletzt verkohlt. Eine Fehling'sche Kupferlösung wird durch Bixin schon in der Kälte reducirt. Eine alkalische Lösung des Bixins wird durch Natriumamalgam nach mehrtägigem Kochen vollständig entfärbt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich eine weiche, harzige Masse ab, die einen schwach citronenartigen Geruch besitzt und mit Aether ausgeschüttelt werden konnte. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein farbloser, lackartig eintrocknender Rückstand, in dem sich trotz sehr langen Stehens keine Krystalle abschieden. Eine Analyse desselben gab Zahlen, die auf die Formel $C_{28}H_{40}O_7$ stimmen. Demgemäss hätte Bixin Wasserstoff addirt und unter dem Einflusse des Alkali Wasser aufgenommen. Das Reductionsprodukt giebt mit Na, Ca und Ba amorphe Verbindungen. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf Bixin entstehen ebenfalls Reductionsprodukte, hauptsächlich ein in Alkohol, Aether und Eisessig lösliches, gelbes Harz von der Formel $C_{28}H_{40}O_4$,

das durch den Verlust von O und durch Addition von H nach der Gleichung

$$C_{28}H_{34}O_5 + 4H_2 = C_{28}H_{40}O_4 + H_2O$$

entstanden sein muss.

Erhitzt man Bixin in der gewöhnlichen Weise mit Zinkstaub, so erhält man neben nicht condensirbaren flüchtigen Produkten ungefähr 14—15 pCt. eines braunen, flüssigen Destillats, aus dem Wasserdämpfe eine beinahe farblose Flüssigkeit abtreiben, während Theer zurückrückbleibt. Erstere lieferte nach dem Trocknen und Kochen mit Natrium beim Fractioniren Produkte, von denen ein Theil bei 140—141°, der andere bei 156—160° C. überging. Ein ganz unbedeutender Rest destillirte über 160° ab. Die bei 140° siedende Fraction liefert bei der Analyse sowohl, als auch bei einer mit dem von Goldschmiedt und Ciamician angegebenen Apparate ausgeführte Dampfdichtebestimmung Zahlen, die mit jenen eines Kohlenwasserstoffes C_8H_{10} übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für C_8H_{10}
C	90.40 pCt.	90.56 pCt.
H	9.55 -	9.44 -
Dichte	3.73 -	3.66 -

Durch die Oxydation mit chromsauren Kali und Schwefelsäure wurde aus dem Kohlenwasserstoffe eine Säure erhalten, die nach ihren Eigenschaften und durch die Analyse eines Bariumsalzes als Isophtalsäure erkannt wurde. Demzufolge ist der Kohlenwasserstoff Metaxylol. Der bei 156—160° siedende Theil ist nach seiner Analyse und der gefundenen Dampfdichte identisch mit dem von E. Wroblewsky[1]) synthetisch dargestelten Metaäthyltoluol, indem ich bei der Oxydation ebenfalls Isophtalsäure erhielt.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_{12}
C	90.02 pCt.	90.0 pCt.
H	10.00 -	10.0 -
Dichte	4.07 -	4.15 -

Die über 160° siedende Fraction war ein Gemisch mehrerer Körper, die bei der kleinen vorhandenen Menge nicht getrennt werden konnten.

Aus dem Theer, welcher nach der Destillation mit Wasserdämpfen zurückbleibt, konnte durch eine wiederholte Destillation mit Zinkstaub, Entwässern mit Cl_2Ca und Kochen mit Na ein farbloses, blau fluorescirendes, das Licht stark brechendes und flüssig bleibendes Oel vom Siedepunkte 270—280° C. erhalten werden. Die mit demselben ausgeführte Analyse und Dampfdichtebestimmung stimmt annähernd auf die Formel $C_{14}H_{14}$. Die Bromverbindung bleibt flüssig. Zur weiteren Untersuchung fehlte es an Material.

[1]) Diese Berichte VII, 1610.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass das krystallisirte Bixin manche Aehnlichkeit mit den krystallisirten Terpenharzen und Harzsäuren zeigt, wofür namentlich seine schwach sauren Eigenschaften, sein Verhalten gegen schmelzendes Kaliumhydrat und die Zinkstaubreaction [1]) sprechen.

Das aus dem Orlean erhaltene amorphe Bixin, welches, über 200° C. erhitzt, verkohlt, ohne zu schmelzen, verhält sich sonst gegen Reagentien, gegen Zinkstaub, wie das krystallisirte, jedoch werden seine Verbindungen mit Na und K in weingeistiger und wässeriger Lösung durch Soda nicht gefällt. Wie oben erwähnt, verändern sich die über Schwefelsäure getrockneten Natrium- und Kaliumverbindungen des krystallisirten Bixins an der Luft, sie werden werden heller roth gefärbt und nehmen an Gewicht bedeutend zu, ebenso zersetzen sich ihre Lösungen beim Kochen und das auf diesen zwei Wegen veränderte Bixin, mit HCl abgeschieden, hat die nämlichen Eigenschaften, wie das aus dem Orlean direct dargestellte amorphe. Die folgenden mit amorphen Bixin von verschiedener Quelle ausgeführten Analysen lassen schliessen, dass dasselbe sauerstoffhaltiger ist als das krystallisirte und aus der Uebersicht über dieselben, sowie aus dem Verhalten der genannten krystallisirten Bixinmetallverbindungen an der Luft lässt sich weiter deduciren, dass das Bixin, je nach der Dauer der Einwirkung, wechselnde Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann.

							Mylius [2])	Stein [3])
C	63.23	61.10	59.90	64.88	69.49	65.26 pCt.	60.42	68.65 pCt.
H	6.25	5.90	6.55	7.11	7.40	6.92 -	6.03	6.87 -

Die Analysen I und II wurden mit Substanzen ausgeführt, die aus zwei Proben krystallisirten Bixinnatriums abgeschieden wurden, die 1 bis 1¼ Jahr der Luft ausgesetzt waren. Analyse V wurde mit einer Substanz vorgenommen, die aus einer Lösung von krystallisirtem Bixin in Soda und Wasser mit HCl gefällt wurde, welche Lösung 3 Tage lang in offener Schale unter steter Erneuerung des Wassers gekocht wurde. Analyse VI mit einer Substanz, gefällt aus über Schwefelsäure getrocknetem Bixinnatrium, nachdem dieses 17 Tage lang der Luft ausgesetzt worden war und endlich Analyse III und IV je mit amorphen Bixin, das aus zwei verschiedenen Sorten Orlean dargestellt wurde.

Die untersuchten Substanzen sind wohl Gemenge und die Analysen zeigen eben, dass eine fortschreitende Oxydation stattfindet, die sich äusserlich durch mehr oder weniger starke Entfärbung zu er-

---

[1]) Ciamician, diese Berichte XI, 269 und bisher unveröffentlichte Untersuchungen.

[2]) Journ. für prakt. Chemie 98, 359.

[3]) Ebendaselbst 102, 175.

kennen giebt. [1]). Wann dieselbe ihr Ende erreicht und ob dann Körper von constanter Zusammensetzung erhalten werden, könnte nur durch sehr lange Zeit erfordernde, weitere Untersuchungen festgestellt werden. Ich will am Schlusse noch bemerken, dass die von mir angegebenen Veränderungen des krystallisirten Bixins vollkommen im Einklange mit den in der Praxis gemachten Erfahrungen stehen, nach welchen der Orleanfarbstoff als ein sehr wenig luft- und lichtbeständiger angesehen wird.

Wien, April 1878, Univ.-Laborat. des Prof. von Barth.

219. v. Rechenberg: Ueber die Einwirkung von Jod auf kohlensaures Guanidin und Nitrosoguanidin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. April; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Auf die Mittheilung von Iwan Kamenski: „Ueber die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze“ [2]) sehe ich mich genöthigt, eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Jod auf kohlensaures Guanidin und auf Nitrosoguanidin zu veröffentlichen, welche ich in der Absicht unternommen habe, einfach substituirte Guanidine, als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen, darzustellen, nachdem ich die Unmöglichkeit eingesehen, die freie Guanidinbase in hinreichenden Quantitäten rein zu erhalten.

a. Alkoholische Jodlösung in concentrirte kohlensaure Guanidin-Lösung eingetragen entfärbt sich sofort. Erwärmen begünstigt die Reaction. Aus der klaren, grünlich gelben Lösung scheidet sich bei Zusatz von Wasser Jodoform aus. Im Filtrat krystallisiren beim Abdampfen kleine, farblose, würfelähnliche Kryställchen aus. Schon verdünnte Salzsäure trennt Jodwasserstoffsäure von ihnen. Sehr wahrscheinlich liegt hier das von Bannow zuerst dargestellte jodwasserstoffsaure Guanidin war. Der Vorgang ist nach Lieben's Abhandlung [3]) über Jodoformbildung unschwer zu erklären.

b. Jod in concentrirte Lösung von kohlensaurem Guanidin unter Erhitzen eingetragen löst sich bald in beträchtlichen Mengen. Vorher aber bildet sich auf dem Boden des Gefässes eine dickflüssige, rothbraune, metallisch grün schimmernde Masse, jedenfalls ein Polyjodid analog den von Weltzien [4]) dargestellten Superjodiden. Nach

[1]) Eine kleine Probe, eine Bixinnatriumlösung, mehrere Monate hindurch möglichst dem directen Sonnenlichte und dem Zutritte der Luft ausgesetzt, war fast ganz farblos geworden.

[2]) Diese Berichte XI, 619. Ich erhielt das betreffende Heft heut Morgen zugeschickt.

[3]) Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. VII.

[4]) Ibid. 91, S. 38.

beendetem Eintragen krystallisiren hexagonale, grosse, sehr schön ausgebildete, wasserklare Krystalle aus. Sie enthalten noch Kohlensäure, welche von Salzsäure sofort unter Jodabscheidung ausgetrieben wird. Bei 195° zersetzen sie sich unter Gelbwerden, ohne zu schmelzen und ohne zu verpuffen. In Wasser wie in Alkohol lösen sie sich leicht.

c. Jod mit kohlensaurem Guanidin zusammengerieben wirkt auf letzteres schnell bräunend ein. Löst man das Gemenge unter Erwärmen in Wasser und setzt so lange Jod hinzu, als die Lösung noch klar bleibt, so krystallisiren beim Adampfen schöne, monokline, farblose Krystalle aus, die keine Kohlensäure mehr enthalten und erst durch rauchende Salpetersäure Jod freigeben. Salpetersaures Silber bewirkt in kalter wie warmer Lösung der Krystalle keine Fällung. Sie sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und zersetzen sich bei 190° ohne zu schmelzen und ohne zu verpuffen.

d. Es war mir interessant, die Einführung von Jod noch nach der Methode Hlasiwetz und Weselsky zu versuchen, besonders da Weselsky[1]) zu dem Resultat gekommen war, dass sie „ganz wirkungslos ist bei den den nicht aromatischen Gruppen angehörigen Substanzen", beispielsweise auch bei Harnstoff, Kreatin und Kreatinin.

In concentrirte Lösung von kohlensaurem Guanidin trug ich unter Erwärmen abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd ein. Das gebildete Quecksilberjodid löste sich in beträchtlichen Mengen in der grünlich gelben, klaren Flüssigkeit. Nach dem Filtriren wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff und die freigewordene Jodwasserstoffsäure durch Silberoxyd entfernt. Ich erhielt aus dem Filtrat schöne Krystalle mit einer geringen Gelbfärbung. Ich konnte sie noch nicht weiter untersuchen.

Zur Jodirung von Nitrosoguanidin habe ich mir letzteres analog dem Verfahren von Jousselin[2]) dargestellt, indem ich in ein Gemisch gleicher Moleküle von kohlensaurem Guanidin und salpetrigsaurem Kali concentrirte Salpetersäure tropfenweis eintrug. Es trat sofort stürmische Reaction ein, in Strömen entwichen Untersalpetersäure, salpetrige Säure und zuletzt Stickoxyd, bis schliesslich nach fortdauerndem Zusetzen von Salpetersäure sich eine klare, gelbe Lösung bildete. Während des Erkaltens schieden sich grosse Mengen von dem schwerer löslichen Nitrosoguanidin aus, das abfiltrirt, wie auch Jousselin angiebt, nur mit kaltem Wasser ausgewaschen und in heissem einmal umkrystallisirt zu werden brauchte, um hinreichend rein zu sein.

e. Wie unter a wurde auch hier alkoholische Jodlösung in concentrirte Lösung von Nitrosoguanidin unter starkem Erwärmen ein-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 174, S. 99.
[2]) Compt. rend. 1877, S. 548.

getragen, es genügte eine bei Weitem geringere Menge Jod. Jodoform bildete sich hier nicht. Beim Eindampfen der klaren Lösung schieden sich kleine, wasserklare Kryställchen aus, die selbst rauchende Salpetersäure nicht zu zersetzen vermochte. Durch Glühen derselben mit Kalk konnte Jod leicht nachgewiesen werden. Sie schmolzen bei 210° unter gleichzeitiger Zersetzung.

f. Ferner habe ich noch Jod mit Nitrosoguanidin zusammen gerieben und zuletzt auch noch durch gleichzeitige Anwendung von Quecksilberoxyd Jod einzuführen versucht. Im ersteren Fall erhielt ich ein Produkt, das sich gegen Säuren wie das unter e verhielt. Beide sind noch nicht weiter untersucht.

Meine nicht hinlänglich genau übereinstimmenden Resultate der Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff lassen die Aufstellung einer Formel noch nicht zu. Die Verbrennung im offenen Rohr ist bei diesen überaus jodreichen Körpern trotz mehrfacher Versuche bei Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln nicht möglich. Durch salpetersaures Silber wird aus einigen Verbindungen Jodsilber gefällt, jedoch nicht in bestimmten Mengen.

Einige Vorversuche über die Einwirkung von Jod auf Rhodanguanidin zeigten einen sehr befriedigenden Verlauf. — Betreffs der Resultate, welche Kamenski erhalten, möchte ich bemerken, dass bei seiner Methode, Brom auf kohlensaures Guanidin einwirken zu lassen, die Entstehung eines Körpers: $CN_3H_5 . BrH + Br_2$ nicht wohl denkbar ist. Die Bildung der Bromwasserstoffsäure setzt auch die Substituirung eines Wasserstoffatoms im Guanidin durch Brom voraus.

Veranlasst durch obenerwähnte Mittheilung von Hrn. S. Kamenski gebe ich gern die Absicht auf die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze weiter auszudehnen, bitte aber, mir mein anfangs gestecktes Ziel: Die Produkte der Einwirkung von Jod auf Guanidinsalze und auf das Nitrosoguanidin ferneren Untersuchungen zu unterziehen, überlassen zu wollen.

Leipzig, den 10. April 1878.

Chem. Universitäts-Laboratorium.

---

220. B. Brauner: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 13. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 4. Hefte dieser Berichte (Nr. 89.) haben die HH. L. F. Nilson und Otto Pettersson ihre Arbeit über die specifische Wärme des Berylliums veröffentlicht, und schliessen aus der für dieselbe erhaltenen Zahl, dass dem Beryllium nicht das Atomgewicht 9.2 zukommt, sondern dass dasselbe mit dem Atomgewicht 13.8 (Oxyd Be_2O_3) der Aluminiumgruppe angehört.

Nur ein Umstand ist bei dieser Schlussfolgerung unbeachtet geblieben. Ich habe mit dem Hinweis auf denselben in der Erwartung zurückgehalten, dass von berufenerer Seite die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden wird. Dies ist jedoch nicht geschehen, weshalb ich mir erlaube, im Nachstehenden selbst einiges Nähere darüber zu sagen.

Die specifische Wärme des Berylliums ist zwischen 0—100° = 0.4079 gefunden worden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieses Ergebniss der Untersuchungen der genannten Experimentatoren richtig ist; es ist aber dabei noch immer die Möglichkeit vorhanden, dass das Atomgewicht des Be = 9.2 und sein Oxyd BeO sei. Es ist bekannt, dass ein grosser Theil der Elemente mit kleinem Atomgewicht, wie B, C, ferner Mg, Al, Si, P, S, bei niedriger Temperatur eine kleinere specifische und Atomwärme besitzt als ihnen nach dem Gesetze von Dulong und Petit zukommen sollte. (Auch die Gase H, N, O, F scheinen sich so zu verhalten.) Alle diese Elemente zeichnen sich durch eine eigenthümliche Stellung auf der bekannten Tafel von L. Meyer aus, welche die Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewichte ausdrückt. (Siehe: Die mod. Theorien der Chemie, 3. Aufl. Tafel u. S. 311.) Eine in die Tafel eingezeichnete, als „Grenze des Gesetzes von Dulong und Petit" bezeichnete Gerade trennt diese Elemente, welche bei Mitteltemperatur dieses Gesetz nicht erfüllen, von den übrigen. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass ebenso, wie den Elementen B = 11 und C = 12 bei niederer Temperatur Atomwärmen bis zu 2.5 und 1.7, oder zwischen 0—100°: 3.1 und 2.5 statt 6.5 zukommen, auch das ihnen nachstehende Beryllium (9.2) eine Atomwärme von nur 3.8, wie aus der von den HH. Nilson und Petersson gefundenen Zahl folgen würde, besitzen wird.

Auch sprechen die Resultate der umfangreichen Untersuchungen des Hrn. Nilson über die Platindoppelsalze der seltenen Metalle und ihre Werthigkeit, sowie noch andere Umstände, mehr für die Annahme des Atomgewichtes Be =9.2 als 13.8

Ausserdem geht aus den bisherigen Erfahrungen hervor, dass alle Elemente, die seltenen Erdmetalle[1]) nicht ausgenommen, sich in das periodische System der Elemente von D. Mendelejeff und L. Meyer einreihen lassen, wogegen, wenn man das Be = 13.8 annimmt, dieses System alle Bedeutung verliert, weil dann diese Zahl mit dem

[1]) Selbst das merkwürdige Element Didym findet daselbst seinen Platz, wenn wir die Zusammensetzung seines Superoxyds Di_2O_3 (Di=98) (Frerichs, diese Berichte VII), statt mit Di_4O_9 (Di = 147) durch die Formel Di_2O_5 auszudrücken, wo es dann in die 6. Reihe der 3—5 werthigen Elemente über Ta und hinter La und Ce zu stehen kommt, (wir haben dann La^{III} =139, Ce^{IV} = 141.2, Di^{III-V} = 147) mit welcher Stellung auch die Differenzen zwischen den einzelnen Atomgewichten gut harmoniren.

Atomgewicht des Stickstoffs fast zusammenfällt. Desshalb, meine ich, ist die Frage über das Atomgewicht des Beryllums erst dann für endgültig gelöst anzusehen, wenn die Dampfdichte seines flüchtigen Chlorids ($Be''Cl_2$ oder $Be'''Cl_3$), oder irgend einer anderen, z. B. einer von seinen — noch wenig bekannten — Verbindungen mit organischen Radicalen ermittelt sein wird.

Prag, 8. April 1878.

---

221. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

IV. Mittheilung.

Thau, Reif, Rauhfrost, Glatteis, Eisnadeln[1]) und Nebel.

Zur Untersuchung diente das Wasser oder Eis der in der Ueberschrift genannten Niederschläge, welches sich in den zum Auffangen des Regens und Schnees bestimmten Gefässen aus Glas oder Porzellan ansammelte. Zum Sammeln des Reifes und Rauhfrostes benutzte ich auch lange, sehr dünne Glasröhren, welche in einem Holzrahmen befestigt waren; oder ich nahm diese Niederschläge von dünnen Baumzweigen ab, mit der Vorsicht, dass die unmittelbar dem Holze anhaftenden Theile der Kryställchen sich der zur Prüfung bestimmten Probe nicht beimischten.

Im Juli, August und September 1874 wurde der Thau nicht regelmässig, aber doch meistens untersucht. Von Anfang October 1874 an bis Ende Juni 1875 sind alle auf der Erdoberfläche selbst oder in der Nähe derselben sich verdichtenden Niederschläge untersucht worden.

Ich habe 26 Mal Thau, 14 Mal Reif, 3 Mal Rauhfrost und 1 Mal Glatteis geprüft.

Der eigentliche Thau und Reif, d. i. derjenige, welcher sich in den letzten Nachtstunden, der Theorie von Wells gemäss in Folge von Wärmeausstrahlung der Erdoberfläche, niederschlägt, hat mir niemals Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd gegeben[2]).

---

[1]) Mit „Eisnadeln" bezeichne ich einen Niederschlag, der aus häufig sehr regelmässig entwickelten Eiskrystallen besteht, welche mitunter im Winter bei starker Kälte, bei windstillem Wetter und klarem oder fast klarem Himmel sich langsam aus den unteren Luftschichten zum Erdboden niedersenken. — Was die übrigen in der Ueberschrift genannten Niederschläge betrifft, so verweise ich bezüglich ihres Wesens auf E. E. Schmid, Lehrbuch der Meteorologie, Lpz. 1860, S. 645—657.

[2]) Interessant ist, dass der von H_2O_2 freie Thau und Reif Ammoniumnitrit enthält, wie es scheint, immer. In allen den (18) Fällen, in denen ich diese Niederschläge darauf untersuchte, konnte ich die Gegenwart desselben nachweisen. Ich bemerke, dass ich mich dazu der Diamidobenzoësäure bediente, welche von P. Griess (Zeitschr. f. analyt. Chemie. X, 92) sowohl als qualitatives Reagenz, wie auch zur quantitativen (colorimetrischen) Bestimmung von geringen Mengen Nitrit empfohlen ist. Die gewöhnliche Probe mit Jodkalium, Stärke und einer Säure ist keineswegs

Einmal beobachtete ich Thaubildung am Abend und in den ersten Nachtstunden (am 6. October 1874); in diesem Fall enthielt das Wasser desselben 0.05 Mg. H_2O_2 im Liter.

Im Rauhfrost und Glatteis konnte ich jedesmal geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd (0.04 bis 0.05 Mg. H_2O_2 im Liter) nachweisen.

In Eisnadeln[1]) habe ich die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd niemals mit Sicherheit constatiren können.
Was den Nebel betrifft, so scheint auf den Gehalt seines Wassers an Wasserstoffhyperoxyd die Art seiner Entstehung Einfluss zu haben. Bildet sich der Nebel, indem sich über den feuchten warmen Boden eine kalte Luftschicht legt, so findet man in seinem Wasser im Allgemeinen wenig Wasserstoffhyperoxyd. Dies wurde häufig zur Herbstzeit beobachtet. Entsteht er dagegen durch Abkühlung einer feuchten warmen Luftschicht durch den kälteren Boden, so scheint sein Wasser mehr zu enthalten. Dies wurde einmal im Frühjahr beobachtet.

Wenn ich meine Beobachtungen über sämmtliche Arten der natürlichen atmosphärischen Niederschläge überblicke, so glaube ich aus ihnen noch einen allgemeinen Schluss ableiten zu können, den ich folgendermassen formulire.

Je höher über der Erdoberfläche sich die Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfes vollzieht, desto reicher ist im Allgemeinen der daraus resultirende Niederschlag an Wasserstoffhyperoxyd.

In der That: der Regen hat sich als weit reicher an Hyperoxyd erwiesen als der Schnee; aus der Meteorologie ist aber bekannt, dass die Regenwolken in der Luft höher schweben, als die Schneewolken[2]). Nebel und Eisnadeln, die sich sehr nahe an der Erdoberfläche bilden,

---

zuverlässig, wenigstens in den vorliegenden Fällen, weil Wasserstoffhyperoxyd gleichfalls Jod ausscheidet, wenn auch langsamer. Diamidobenzoësäure giebt mit Wasserstoffhyperoxyd dagegen keine (Gelb-) Färbung, kann also für den Nachweis von Nitrit in den meteorischen Wässern als charakteristisches Reagenz gelten. Bekanntlich hat man Jodkalium, Stärke und Säure vielfach zur Auffindung und Bestimmung von Nitrit in den atmosphärischen Niederschlägen benutzt. In den Fällen, wo man unterlassen hat durch eine geeignete Behandlung des Untersuchungsobjectes, das vorhanden gewesene Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören, können derartige Bestimmungen nicht zuverlässig gewesen sein. Ein Regen z. B., der 0.7 bis 0.8 Mg. H_2O_2 im Liter enthält, giebt mit Jodkalium, Stärke und Phosphorsäure nach wenigen Secunden eine intensiv blaue Färbung, während Diamidobenzoësäure keine Spur von gelber Färbung in ihm hervorbringt. Er enthält also, trotz der Blaufärbung durch ersteres Reagenz, kein Nitrit. Setzt man aber zu einem solchen Regen oder zu einer entsprechend starken künstlich bereiteten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd auch nur eine so geringe Menge Silber- oder Ammoniumnitrit, dass eine Flüssigkeit mit weniger als ein Milliontel N_2O_3 resultirt, so tritt die Gelbfärbung mit angesäuerter Diamidobenzoësäure nach kurzer Zeit ein.

[1]) Siehe Anmerkung 1 auf voriger Seite.

[2]) Siehe E. E. Schmid, Lehrb. der Meteorologie, S. 680 und 684.

sind im Allgemeinen sehr arm, und der auf der Erdoberfläche selbst sich condensirende (eigentliche) Thau und Reif geben niemals Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass, je schneller die Wiederverdichtung des vom Erdboden verdampften Wassers eintritt, und in je geringerer Entfernung vom Orte der Verdampfung sich diese Wiederverdichtung vollzieht, desto ärmer ist der entstehende Niederschlag an Hyperoxyd: Thau, Reif, der beim Erscheinen einer kalten Luftschicht über warmem feuchten Boden entstehende Nebel ebenso wie die unter ähnlichen Umständen sich bildenden Eisnadeln sind entweder frei von Hyperoxyd oder doch arm daran; derjenige Nebel dagegen, welcher bei Eintritt von warmem feuchten Wetter nach kaltem erscheint, ebenso der unter ähnlichen Umständen erscheinende, nicht durch Wärmeausstrahlung bedingte Thau des Sommers, sowie auch der Rauhfrost und das Glatteis des Winters sind reicher; noch mehr enthalten aber der Schnee und Regen.

Dies mag seine Erklärung darin finden, dass die gleichzeitig mit dem Wasserdampf von der Erdoberfläche sich erhebenden Produkte der Fäulniss und Verwesung einen zerstörenden Einfluss auf das Wasserstoffhyperoxyd der Luft ausüben, dass eben diese Produkte ihrerseits aber selbst allmälig zerstört werden, daher den Wasserdampf bei seiner weiteren Verbreitung durch die Luft in nach und nach abnehmender Menge begleiten und immer weniger und weniger die Zersetzung des in der Luft erscheinenden Wasserstoffhyperoxydes begünstigen.

Dass der eigentliche Thau und Reif kein Wasserstoffhyperoxyd (in nachweisbarer Menge) enthält, ist überdies noch dadurch zu erklären, dass ihre Condensation in diejenige Zeit der Tagesperiode fällt, wo die Luft am ärmsten an Wasserstoffhyperoxyddampf ist[1]). Ich erinnere auch daran, dass nach Wells das Wasser des (eigentlichen) Thaus sich grössentheils aus dem unmittelbar aus den tieferen Schichten sich erhebenden Dampf verdichtet[2]).

Dass ich in dem in der zweiten Hälfte der Nacht künstlich bereiteten Thau meistentheils Wasserstoffhyperoxyd fand, war dadurch ermöglicht, dass die Condensation unter Bedingungen vorgenommen wurde, welche eine Beimengung der unmittelbar aus dem Erdboden sich erhebenden Verwesungsprodukte nicht begünstigte. Geschah die Condensation dagegen unter Bedingungen, unter welchen der künstliche Thau diese Produkte in erheblicher Menge aufnehmen konnte

---

[1]) Siehe meine III. Mittheilung diese Berichte XI, 561.

[2]) Siehe W. C. Wells, Versuche über den Thau etc., übersetzt von J. C. Horner, Zürich 1821. namentlich S. 71, 72 und 74.

(z. B. über einem mit Vegetation bedeckten, warmen, feuchten Boden, bei wenig bewegter Luft und möglichst klarem Himmel), so war auch in ihm kein Wasserstoffhyperoxyd nachweisbar.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, d. $\frac{\text{26. März}}{\text{7. April}}$ 1878.

---

222. H. Vohl: Bestandtheile des im vorigen Jahre in der Eifel bei Pelm am Fusse der Casselburg erbohrten und jetzt „Gerolsteiner Schlossbrunnen" genannten Mineralbrunnens.

(Eingegangen am 1. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich schon in einer früheren Notiz mittheilte, hat in qualitativer Hinsicht das Wasser des Gerolsteiner Schlossbrunnens grosse Aehnlichkeit mit dem Birresborner Mineralbrunnen, dagegen sind in quantitativer Hinsicht die Gegensätze sehr gross und es wird der Gerolsteiner Schlossbrunnen den Birresborner Brunnen medicinisch niemals ersetzen können. Namentlich sind die kolossalen Gegensätze bei dem Kalk-, Magnesia- und Eisenoxydulgehalt höchst auffällig.

Das Wasser zur nachfolgenden Analyse wurde am 1. Mai 1877 von dem dortigen Bohrmeister Hrn. F. Litterscheid geschöpft und mir sofort zugesandt.

Die mit dem klaren Wasser vorgenommene Analyse ergab nachfolgende Resultate:

1 Vol. des fraglichen Mineralwassers wog bei + 18° R. 36.620 Gr. ein gleiches Volumen destillirtes Wasser wog bei derselben Temperatur 36.515 Gr. Demnach ist das spec. Gewicht $\frac{36.620}{36.515} = 1.002875$.

Das Birresborner Wasser hatte bei gleicher Temperatur ein spec. Gewicht von 1.005670. Der Unterschied beträgt 0.002795 und das Birresborner Wasser ist doppelt so schwer wie das fragliche. Es muss demnach in Summa mehr Mineralsubstanzen wie das Gerolsteiner Schlossbrunnenwasser enthalten.

Da die Füllung des Wassers sehr mangelhaft geschah, so habe ich von der Bestimmung der Kohlensäure Abstand genommen.

1000 Gewichtstheile des Wassers enthalten:

	Pelm (Gerolsteiner Schlossbrunnen)	Birresborn
Natron	1.2230	1.4289
Kali	0.0313	0.2817
Lithion	0.0004	0.0008
Kalk	0.4869	0.1062
Magnesia	0.1334	0.3415
Thonerde	0.0002	Spuren

	Pelm (Garolsteiner Schlossbrunnen)	Birresborn
Eisenoxydul	0.0348	0.0158
Manganoxydul . . .	0.0003	0.0003
Chlor	0.9889	0.2168
Brom	0.0002	0.0003
Jod	0.000002	0.000004
Schwefelsäure . . .	0.0147	0.1005
Phosphorsäure . . .	0.0043	0.0001
Kieselsäure	0.1194	0.0245
Borsäure	Spuren	Spuren
Salpetersäure	Spuren	Spuren
Organ. Substanzen . .	Spuren	Spuren
Baryt und Strontian .	0.0001	Spuren.

Cöln, im März 1878.

---

223. H. Vohl: Die Mineralbestandtheile der Quelle zu Marpingen in der Bürgermeisterei Alsweiler, Kreis St. Wendel, Regierungsbezirk Trier.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Marpinger Quelle hat in jüngster Zeit so viel von sich reden gemacht, dass es wohl nicht uninteressant ist, die Mineralbestandtheile derselben kennen zu lernen, damit man bezüglich des Vorhandenseins einer Heilkraft auf natürlichem Wege ein Urtheil fällen kann.

Das Wasser zu meinen Versuchen erhielt ich am 8 Nov. 1876 direct von Marpingen behördlich zugesandt, so dass ein Identitätszweifel nicht auftauchen kann.

Das Wasser war schwach gelblich getrübt und der filtrirte Niederschlag bestand aus einer eisenoxydhaltigen organischen Substanz.

Das filtrirte Wasser hatte bei + 16° C. ein spec. Gew. 1.0008, also ein viel geringeres spec. Gewicht wie unsere Brunnenwässer.

Mit salpetersaurem Silberoxyd wurde kaum ein Niederschlag erhalten; oxalsaures Ammoniak und Chlorbarium gaben schwache Niederschläge.

100.000 Theile gaben in einer grossen Platinschaale abgedampft und bei 100° C. getrocknet 6.60 Abdampfrückstand.

Derselbe verlor durch Glühen 2,00 und es blieben demnach an Asche (Mineralsubstanz) 4.60.

Das Quellwasser ergab bei der quantitativen Analyse in 100.000 Theilen:

Kalk	1.34
Magnesia	0.89
Eisenoxyd	0.30

Kieselsäure	0.48
Schwefelsäure	0.34
Chlor	0.01
Salpetrige Säure . . .	Spuren
Kali und Natron . . .	Spuren
Organ. verbrennliche und flüchtige Substanzen .	2.00
Kohlensäure und Verlust	1.24
	6.60.

Das Marpinger Wasser ist demnach ein sehr reines Quellwasser, welches keine Substanzen in den Quantitäten enthält, dass ihnen eine medicinische Wirkung beizulegen sei.

Cöln, 4. April 1878.

---

224. L. F. Nilson: Ueber Platojodonitrite.

(Eingegangen am 1. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Früher[1]) wurde gezeigt, dass die Platonitrite von Kalium und Barium durch Jod und Alkohol unter Bildung von Aldehyd und Aethylnitrit in Produkte übergeführt werden, die man als Platonitrite zu betrachten hat, in denen zwei Gruppen NO — O von einem Molekül Jod ersetzt sind. Die so gewonnenen jodhaltigen Derivate sind wahre Mittelglieder zwischen Platonitriten und Jodoplatiniten:

$$R---O---NO{=}{=}NO---O---Pt---O---NO{=}{=}NO---R---O,$$
$$R---O---NO{=}{=}J---Pt---J{=}{=}NO---O---R,$$
$$R---J{=}{=}J---Pt---J{=}{=}J---R$$

und die Existenz derselben scheint mir eine nicht unwichtige Bestätigung der Ansichten Blomstrands[2]) über die Constitution der Haloiddoppelsalze zu sein. Hat nämlich die Zusammensetzung der Platonitrite in der ersten der drei angeführten Formeln nach ihm ihren wahren Ausdruck gefunden, und es dürfte schwierig werden einen besseren zu ersinnen, so geht aus der zweiten Formel als Uebergangsglied auch deutlich hervor, dass den Jodoplatiniten die in der dritten Formel angegebene rationelle Zusammensetzung zukommen muss. Die neuen Verbindungen zeigen, wie die Platonitrite selbst, sehr abweichende Reactionen. Setzt man z. B. einer Lösung des Kaliumsalzes Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu, so erhält man keine Fällung von Schwefelplatin und bei Zusatz von Silbernitrat fällt nicht Jodsilber sondern ein entsprechendes Silbersalz nieder. Zufolge dieser Umstände und der grossen und unerwarteten

---

[1]) Diese Berichte X, S. 980.
[2]) Chemie der Jetztzeit, S. 333 u. f.

Beständigkeit mehrerer unten erwähnten Salze, kann man diese Jodverbindungen nicht als gewöhnliche Doppelsalze oder sogenannte molekulare Verbindungen von Nitriten mit Jodiden auffassen; man muss vielmehr annehmen, es sei von Platin, Jod, Stickstoff und Sauerstoff ein zusammengesetztes negatives Radical, das Platodijododinitrosyl, gebildet. Mit Hydroxyl giebt dasselbe eine zweibasische Säure, deren Salze hier Platojodonitrite genannt werden.

Die Resultate der nunmehr weiter verfolgten Untersuchung dieser Verbindungen erlaube ich mir hier kurz anzuführen.

Die unten erwähnten Salze sind meistens durch doppelte Zersetzung des Bariumplatonitrits mit Sulfaten anderer Metalle dargestellt. Nur ausnahmweise musste man andere Methoden erwählen, z. B. zur Darstellung von Silber-, Blei- und Hydroxylverbindungen, welche aus der Bariumsalzlösung mit den resp. Nitraten gefällt wurden, und von den Salzen des Calciums und Strontiums, die durch Einwirkung von Jod und Alkohol auf deren Platonitrite dargestellt wurden. Die Silber-, Thallium-, Blei- und Hydroxylverbindungen sind in Wasser unlöslich, die übrigen werden davon sehr leicht aufgenommen und aus den concentrirten Lösungen oft in sehr schönen, gelben Krystallen gewonnen. Nur das Silbersalz ist völlig amorph. Die Salzlösungen der positiveren Metalle können bei 100° ohne Gefahr abgedampft werden — dies ist sogar der Fall mit dem Mangansalze —, Lösungen schwächerer Basen dagegen entwickeln dabei salpetrige Säure und setzen ausserdem Platinjodür als einen schwarzen, glänzenden Ueberzug des Glases ab. Es ist deshalb besser die Lösungen, welche zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden müssen, immer im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren. Auch in diesem Falle findet oft spurenweise Zerlegung statt und in einigen Fällen war es sogar unmöglich die Salze in fester Form zu erhalten. So entwickeln die syrupsdicken Lösungen der Chrom- und Thoriumverbindungen rothgelbe Dämpfe salpetriger Säure und werden somit vollkommen zersetzt; die Lösung des Kupfersalzes scheidet fortwährend einen schwarzen, amorphen Körper ab und es war deshalb nicht möglich, ein reines Präparat zu gewinnen. Auch die Salzlösungen der seltenen Erdmetalle sind geneigt zu zerfallen, setzen aber dennoch die Verbindungen mehr oder weniger deutlich krystallisirt in fester Form ab. Ein Hydrargyrisalz existirt gar nicht. Versetzt man nämlich die Bariumplatojodonitritlösung mit einer äquivalenten Menge Quecksilberchlorid, so fällt alles Jod als Quecksilberjodid nieder, das gelbe, jodfreie Filtrat giebt nach Verdampfen kleine, gelbe, noch nicht näher untersuchte Krystalle, wahrscheinlich von einem entsprechenden Bariumplatochloronitrit. Die Lösung giebt indessen wie das Jodonitrit mit Ammoniak kleine weisse Nadeln, die in Folge ihres Verhaltens zur Salpetersäure wahrscheinlich aus dem Nitrite des Platosemidiamins bestehen.

In fester Form sind mehrere Salze sehr beständig und geben bei 100° nur das Krystallwasser ab; einige werden dabei theilweise oder vollständig in Nitrit und Platinjodür, andere, deren Nitrite für sich nicht existiren können, unter Entbindung rother oder ausserdem auch violetter Dämpfe vollkommen zerlegt. Beim Aufbewahren an der Luft und besonders im Sonnenlichte werden einige Salze geschwärzt und dies rührt natürlich von einer an der Krystalloberfläche stattfindenden Zerlegung her.

I. Salze von einwerthigen Metallen.

Kaliumplatojodonitrit: $K_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ ist schon vorher a. a. O. näher beschrieben.

Rubidiumplatojodonitrit: $Rb_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ bildet grosse, glänzende, luftbeständige Tafeln, die das Krystallwasser bei 100° abgeben. Gef. 22.97—23.00 Rb, 25.79—25.97 Pt, 33.13 J, 4.60 — 4.85 H_2O statt 22.75, 26.37, 33.83, 4.80.

Cäsiumplatojodonitrit: $Cs_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ krystallisirt in kleinen, lebhaft glänzenden, vierseitigen, luftbeständigen Säulen und ist in Wasser vergleichungsweise ziemlich schwer löslich. Giebt bei 100° sein Wasser ab. Gef. 31.22—31.24 Cs, 23.49—23.63 Pt, 4.35—4.46 H_2O; ber. 31.44, 23.40, 4.26.

Ammoniumplatojodonitrit: $Am_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ schoss beim Abdampfen im Vacuum in grossen, glänzenden Tafeln an. An der Luft beständig, hält es sich auch bei 50° unverändert, zerfällt aber bei 70° langsam, bei 100° schnell in Wasser, Stickstoff und Platinjodür. Beim Glühen lieferte es einen Rückstand von 32.02 Pt; ber. 32.14. Das Salz scheint nicht ohne theilweise Zerlegung umkrystallisirt werden zu können.

Thalliumplatojodonitrit: $Tl_2N_2O_4J_2Pt$ setzt sich als ein schwerer, aus äusserst kleinen Krystallen bestehender, gelber, unlöslicher Niederschlag ab, wenn man die Lösungen von Natriumplatojodonitrit mit Thalliumsulfat vermischt. Gef. 42.43—42.70 Tl, 20.95 — 21.04 Pt; ber. 42.86, 20.80.

Natriumplatojodonitrit: $Na_2N_2O_4J_2Pt + 4H_2O$ krystallisirt aus der concentrirten Lösung in grossen, vierseitigen, schiefen, glänzenden und luftbeständigen Säulen. Verliert bei 100° das Wasser. Gef. 6.90—6.98 Na, 29.50—29.90 Pt, 38.05 J, 10.94—11.01 H_2O; ber. 6.95, 29.91, 38.37, 10.88.

Lithiumplatojodonitrit: $Li_2N_2O_4J_2Pt + 6H_2O$ krystallisirt etwas schwierig in langen, glänzenden Prismen. Zerfliesst etwas an der Luft und verliert bei 100° 5 Mol. seines Wassers und färbt sich dabei schwarz. Gef. 2.21—2.24 Li, 30.05—30.10 Pt, 38.41 J, 13.04—13.16 H_2O; ber. 2.10, 29.73, 38.14, 13.52.

Silberplatojodonitrit: $Ag_2 N_2 O_4 J_2 Pt$. Die Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes sind vorher a. a. O. angegeben. Daselbst ist zugleich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Salz allmählich in Jodsilber und irgend eine Platonitrosylverbindung zerlegt wird. Ich kann nun diese Vermuthung bestätigen. Ein aus dem Bariumsalze mit Silbernitrat gefälltes, auf dem Saugfiltrum schleunig gewaschenes und dann zwischen Löschpapier gepresstes Salz lieferte nämlich 52.20—52.42 Ag + Pt, wovon 38.94—39.51 Ag und 12.68—13.48 Pt. Es folgt daraus und da die Formel des Silberplatojodonitrits 28.42 Ag und 26.05 Pt erfordert, dass ein grosser Theil des analysirten Salzes schon in Jodsilber und irgend eine andere Platinverbindung übergangen war. Wie aus folgender Reactionsformel erhellt, kann die letztere vielleicht aus Diplatonitrosylsäure bestehen, welche den von mir beschriebenen Diplatonitriten[1]) von Silber, Beryllium, Aluminium, Chrom, Indium und Eisen zu Grunde liegt:

$$2\,Ag.O.NO:J.Pt.J:NO.O.Ag + H_2O$$
$$= H.O.NO:NO.O.Pt.O.Pt.O.NO:NO.O.H + 4\,Ag.J.$$

II. Salze von zweiwerthigen Metallen.

Calciumplatojodonitrit: $Ca.N_2O_4J_2.Pt + 6\,H_2O$ bildet lange, vierseitige, glänzende, oft zu grösseren Säulen zusammengewachsenen Prismen, die an der Luft beständig sind und bei 100° nur 1 Mol. ihres Krystallwassers behalten. Gef. 6.04—6.09 Ca, 28.12—28.36 Pt, 36.98 J, 12.57 H_2O; ber. 5.78, 28.61, 36.71, 13.00.

Strontiumplatojodonitrit: $Sr.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$ wird in grossen, glänzenden vierseitigen Säulen oder Tafeln erhalten. Sie halten sich gut an der Luft, verlieren aber bei 100° $\frac{3}{4}$ ihres Wassers. Gef. 11.35—11.51 Sr, 25.10—25.14 Pt, 32.54 J, 14.00—14.14 H_2O; ber. 11.28, 25.53, 32.75, 13.93.

Bariumplatojodonitrit: $Ba.N_2O_4J_2.Pt + 4\,H_2O$. Hinsichtlich der Darstellung und Eigenschaften dieser zur Darstellung der meisten hier angeführten Salzen angewandten Verbindung verweise ich auf die früher gemachte Mittheilung.

Bliplatojodonitrit: $Pb.N_2O_4J_2.Pt + Pb.O_2.H_2$. Beim Vermischen des Bariumsalzes mit Bleinitratlösung schlug sich sichtbar eine basische Verbindung nieder; die noch gelbe Lösung gab nämlich bei Zusatz von noch mehr Bleinitrat einen reichlichen Niederschlag. Das Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich, undeutlich krystallisirt und unveränderlich an der Luft und bei 100°. Gef. 81.21—81.48 $PbSO_4$ + Pt, 19.07—19.22 Pt, 42.44—42.53 Pb; ber. 81.05, 19.96, 41.73.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1724.

Magnesiumplatojodonitrit: $Mg.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$ setzt sich in grossen, dünnen, glänzenden, vierseitigen Tafeln ab. An der Luft hält sich das Salz gut, giebt bei 100° alles Wasser ab; der schwarze Rückstand löst sich aber nur theilweise in Wasser. Gef. 3.34—3.38 Mg, 27.55—27.64 Pt, 35.24 J, 20.36 H_2O; ber. 3.37, 27.81, 35.67, 20.23.

Manganplatojodonitrit: $Mn.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$ schiesst in dünnen, unregelmässig sechseitigen, glänzenden Tafeln an, welche an der Luft beständig sind; bei 100° wird das Salz vollständig zersetzt. Gef. 7.36—7.50 Mn, 26.25—26.68 Pt, 34.04 J; ber. 7.40, 26.65, 34.17.

Kobaltplatojodonitrit: $Co.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$ bildet lange, dünne, schmutzig gelbe, vierseitige, luftbeständige Prismen, welche bei 100° ausser Wasser auch rothgelbe Dämpfe entwickeln. Gef. 7.90—7.92 Co, 26.07—26.11 Pt, 33.13 J; ber. 7.90, 26.51, 34.00.

Nickelplatojodonitrit: $NiN_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$ ähnelt vollkommen dem vorigen Salze; die Farbe ist aber schön grün. An der Luft und bei 100° verhält es sich wie das Kobaltsalz. Gef. 6.97—7.19 Ni, 26.88—27.28 Pt, 33.30 J; ber. 7.90, 26.51, 34.00.

Ferroplatojodonitrit: $Fe.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$. Dies Salz krystallisirt ohne Schwierigkeit in kleinen, schönen, grünlich gelben, schiefen, vierseitigen Säulen, hält sich an der Luft gut, wird aber bei 100° vollkommen zerlegt. Gef. 6.64—6.91 Fe, 26.54—26.98 Pt, 33.42 J; ber. 7.53, 26.61, 34.14.

Kupferplatojodonitrit wurde, wie schon erwähnt, niemals rein erhalten. Die Lösung schied immerfort Platinjodür ab. Endlich erhielt man ein Salz in kleinen, grünen, vierseitigen Prismen, aber so innig mit dem schwarzen Niederschlag vermischt, dass man kein reines Material zur Analyse erhalten konnte. Das Salz enthielt indessen sowohl Kupfer und salpetrige Säure als Platin und Jod.

Zinkplatojodonitrit: $Zn.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$ setzt sich aus sehr concentrirter Lösung in kleinen, dünnen, vierseitigen, luftbeständigen Prismen ab und wird bei 100° völlig zersetzt. Gef. 9.23—9.35 Zn, 25.66—25.72 Pt, 33.16 J; ber. 8.63, 26.30, 33.73.

Cadmiumplatojodonitrit: $Cd.N_2O_4J_2.Pt + 2H_2O$ schiesst in kleinen, lebhaft gelben, glänzenden, dreiseitig zugespitzten und zu harten Krusten zusammengewachsenen Krystallen (spitzen Rhomboedern?) an und hält sich nicht nur an der Luft sondern auch bei 100° vollkommen unverändert. Gef. 15.87—16.02 Cd, 28.87—29.18 Pt, 36.80 J; ber. 16.18, 28.61, 36.71.

Hydrargyroplatojodonitrit: $Hg_2.N_2O_4J_2.Pt + Hg_2O + 9H_2O$. Beim Vermischen von Bariumplatojodonitrit und Hydrargyronitrat in äquivalenten Mengen schlug sich diese basische Verbindung als eine unlösliche, dunkelbraune, undeutlich krystallinische Fällung nieder. Die Mutterlauge war stark gelb gefärbt. Im Vacuum

über Schwefelsäure getrocknet enthielt das Salz 48.68 Hg, 15.71—15.85 Pt; ber. 48.66, 16.05.

Hydrargyriplatojodonitrit existirt aus schon oben erwähnten Gründen gar nicht.

III. Salze von sechswerthigen Metallen: $\overset{VI}{R_2}$.

Berylliumplatojodonitrit: $Be_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 18 H_2O$ setzt sich aus syrupsdicker Lösung in kleinen, vierseitigen, gelben Tafeln ab. An der Luft zerfliesst es und riecht nach Pressen zwischen Löschpapier nach Jod. Bei 100° giebt es nicht nur Wasser sondern auch Dämpfe von salpetriger Säure und Jod ab. Gef. 1.39—1.43 Be, 29.45 Pt, 37.48 J; ber. 1.39, 29.95, 38.42.

Aluminiumplatojodonitrit: $Al_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 27 H_2O$ schiesst aus der höchst concentrirten Lösung in kleinen, gelben Nadeln an. Verhält sich übrigens wie das Berylliumsalz. Gef. 2.37 Al, 27.73 Pt, 36.19 J; ber. 2.53, 27.34, 35.07.

Chromplatojodonitrit: Als die in der Kälte bereitete, schön chromviolette Lösung zuerst im Vacuum und dann in Exsiccator bis auf Syrupsconsistenz concentrirt wurde, fing sie an reichliche Dämpfe salpetriger Säure abzugeben und wurde also vollkommen zerlegt.

Ferriplatojodonitrit: $Fe_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 6 H_2O$. Dieses Salz erhält man aus höchst concentrirter Lösung in äusserst feinen, gelblich grünen Nadeln, welche mit Wasser eine gelbe Lösung geben, zwischen Löschpapier gepresst nach Jod riechen und bei 100° Wasser, salpetrige Säure und Jod abgeben. Gef. 5.97—6.31 Fe, 32.46—32.98 Pt; ber. 6.05, 32.07.

Yttriumplatojodonitrit: $Y_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 27 H_2O$ bildet eine gelblich grüne Krystallmasse, welche an der Luft langsam zerfliesst und bei 100° völlig zersetzt wird. Gef. 7.90—7.92 Y, 25.81—25.87 Pt, 32.50 J; ber. 7.82, 25.85, 33.17. Das Salz enthält also ebenso viel Wasser wie das Aluminiumsalz.

Erbiumplatojodonitrit: $Er_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 18 H_2O$. Gleicht vollkommen dem Yttriumsalze seinem Aussehen und Eigenschaften nach, enthält aber weniger Wasser. Gef. 15.04—15.18 Er, 25.30—25.38 Pt, 32.88 J; ber. 14.84, 25.86, 33.18. Auch die Salze von Beryllium und Cerium enthalten 18 Mol. Wasser.

Ceroplatojodonitrit: $Ce_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 18 H_2O$. Gleicht dem vorigen Salze und verhält sich auch wie dies. Gef. 11.78—11.97 Ce, 26.52—26.76 Pt, 33.50 J; ber. 12.32, 26.61, 34.14.

Lanthanplatojodonitrit: $La_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 24 H_2O$ bildet auch eine gelblich grüne Krystallmasse, die an der Luft allmählich zerfliesst und bei 100° zerlegt wird. Gef. 11.66—11.87 La, 26.39—26.61 Pt, 32.46 J; ber. 11.87, 25.36, 32.54.

Didymplatojodonitrit: $Di_2 . 3 [N_2O_4J_2 . Pt] + 24 H_2O$ ist dem Lanthansalz dem Aussehen und Eigenschaften nach vollkommen ähnlich. Gef. 12.55—12.66 Di, 25.49—25.55 Pt, 32.57 J; ber. 12.46, 25.19, 32.32.

Die krystallographische Beschreibung der hier angeführten und in messbaren Krystallen angeschossenen Salze hat Hr. Professor P. Groth in Strassburg gütigst übernommen; dieselbe wird in der ausführlichen Abhandlung bald erscheinen.

Upsala, Univ.-Laborat., 29. März 1878.

---

225. H. Götter und A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid und über einfach phenylirten festen Phosphorwasserstoff $C_6H_5P_4H$.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von Phosphenylchlorid auf überschüssiges Wasser entsteht, wie früher[1]) gezeigt worden ist, phosphenylige Säure $C_6H_5PO_2H_2$. Ganz anders aber verläuft die Reaction, wenn man zu dieser Umsetzung unzureichende Mengen von Wasser auf Phosphenylchlorid einwirken lässt. 63 Gr. (1 Mol.) Phosphenylchlorid wurden in einem Kölbchen auf 100° erwärmt[2]) und dann langsam 6.7 Gr. Wasser (1 Mol.) aus einem Scheidetrichter hinzugetropft. Unter heftiger Reaction und Entwickelung von viel Salzsäure entstanden zwei Schichten eine untere hellgelbe, und eine obere mehr dunkelgelbe, welche sich bei weiterem Erhitzen, zuerst auf 200°, dann auf 260°, ebenfalls unter Entwickelung von Salzsäure, vollständig mischten. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer hellgelben, sehr harten Masse. Dieselbe wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Schwefelkohlenstoff behandelt.

In der wässerigen Lösung befand sich neben wenig phosphenyliger Säure hauptsächlich Phosphenylsäure, in der alkoholischen Diphenylphosphinsäure. Der Rückstand bestand aus einer, oft zähen, gelben Masse, die sich in Schwefelkohlenstoff vollständig löste. Beim Stehen und Verdunsten dieser Lösung schieden sich gelbe Flocken aus, die hernach in kaltem Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich und auch in heissem nur schwer löslich waren, während die Mutterlauge einen in kaltem Schwefelkohlenstoff ausserordentlich leicht löslichen Körper

---

[1]) Diese Berichte VII, 1688.

[2]) Das Erwärmen des Phosphenylchlorids ist desshalb nöthig, weil nur dann beim Zutropfen des Wassers die Umsetzung sogleich vor sich geht, während bei dem kalten Phosphenylchlorid das Wasser sich erst ansammelt und dann plötzlich eine stürmische Reaction eintritt.

enthielt. Derselbe war mitunter zähe und harzartig, wurde aber beim Stehen unter Alkohol hart und spröde. Beide Substanzen, die leicht und die schwer lösliche, wurden zur Entfernung von etwa noch vorhandenen Spuren von Diphenylphosphinsäure wiederholt mit Alkohol ausgekocht und dann durch nochmaliges Lösen in Schwefelkohlenstoff gereinigt. Die leicht lösliche Substanz scheidet sich dann in drusenförmig gruppirten Nadeln aus, die schwerlösliche in amorphen Flocken. Die Analyse ergab für die schwer lösliche Substanz die Formel $C_6H_5P_4H$

	Gefunden	Berechnet
C	35.35	35.64
H	3.1	2.98
P	61.82	61.38,

also die eines einfach phenylirten festen Phosphorwassersoffs P_4H_2. Sie bildet sich auf die eben angegebene Weise nur immer in geringer Menge (neben viel der leicht löslichen Substanz), in bedeutend grösserer dagegen bei langsamer Zersetzung von Phosphenylchlorid an feuchter Luft. Aus einer grösseren Menge von Phosphenylchlorid, dass in einer schlecht schliessenden Flasche aufbewahrt worden war, wurden in dieser Weise gegen 10 Gr. erhalten. Die Behandlung der Substanz mit kaltem und die Ausscheidung aus der Lösung in heissem Schwefelkohlenstoff gab eine Garantie dafür, dass sie frei von gewöhnlichem und von amorphem Phosphor war.

Der phenylirte feste Phosphorwasserstoff bildet ein dunkelgelbes, amorphes Pulver von schwachem, an Phenylphosphin erinnerndem Geruch und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Beim Erwärmen an der Luft entzündet er sich und verbrennt in Chlorgas unter Abscheidung von Kohle. Mit durch Kohlensäure verdünntem Chlor bildet er Salzsäure, Phosphorchlorür und Phosphenylchlorid resp. Phosphorpentachlorid und Phosphenyltetrachlorid:

$$P_4\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases} + 6Cl_2 = 3PCl_3 + PC_6H_5Cl_2 + HCl$$

In Salpetersäure ist die Substanz in der Kälte langsam, in der Wärme leicht löslich; die Lösung enthält Phosphenylsäure (neben phosphenyliger Säure) und Phosphorsäure:

$$P_4\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases} + 5H_2O + 5O_2 = C_6H_5PO_3H_2 + 3PO_4H_3$$

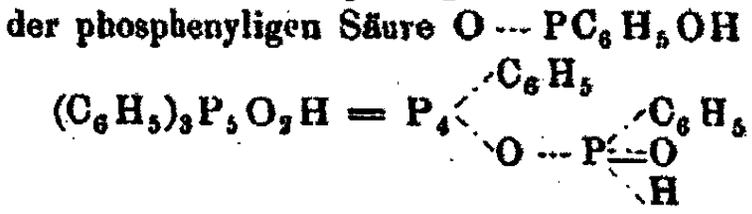
Dieses Verhalten lies sich zur Controle der Zusammensetzung der Verbindung benutzen, es musste so $\frac{3}{4}$ des in derselben enthaltenen Phosphors in Phosphorsäure übergeführt werden. Zur Ausführung wurde eine gewogene Menge der Substanz mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, oder mit chlor-

saurem Kalium und Salzsäure behandelt, um vollständige Oxydation zu Phosphorsäure zu erreichen und dann letztere wie gewöhnlich mit Magnesiumgemisch gefällt. Es wurde so stets etwas zu viel Phosphor, 47.87 pCt. gefunden, während sich 46.04 berechnen. Es ist dies aber nicht zu verwundern, da bei der genannten Behandlung immer eine geringe Menge von Phosphenylsäure zerstört wird [1]).

Die in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Substanz hat nach einer Reihe von Analysen die Zusammensetzung $(C_6H_5)_2P_5O_2H = C_6H_5P_4H + C_6H_5PO_2$

	Gefunden			Berechnet
C	42.82	42.56	42.79	42.39
H	3.83	3.78	3.69	3.21
P	45.43	—	—	45.32

Sie ist am einfachsten als phenylirter Phosphorwasserstoff aufzufassen, in welchem das eine am Phosphor gebundene Wasserstoffatom durch den Rest der phosphenyligen Säure $O \cdots PC_6H_5OH$ ersetzt ist:



Die Substanz bildet gelbe Nadeln oder ein schön hellgelbes Pulver von schwachem Geruch nach Phenylphosphin. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, ausserordentlich leicht löslich, wie schon gesagt, in Schwefelkohlenstoff. In reinem Chlorgas entzündet sie sich unter Abscheidung von Kohle, in verdünntem bildet sie Phosphenyloxychlorid, Phosphorchlorür und Salzsäure:

$$(C_6H_5)_2P_5O_2H + 7Cl_2 = 2C_6H_5POCl_2 + 3PCl_3 + HCl$$

Mit Salpetersäure entsteht Phosphenylsäure und Phosphorsäure und zwar 2 Mol. Phospenylsäure und 3 Mol. Phosphorsäure (gef. 28.57 bis 29.94 pCt. P als PO_4H_3, ber. 27.19). Es wurden aus 63 Gr. Phosphenylchlorid etwa 6 Gr. dieser Verbindung erhalten [2]).

Was die Menge der bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid gebildeten Diphenylphosphinsäure betrifft, so ist dieselbe ziemlich bedeutend, gegen 30 pCt. des angewandten Phosphenylchlorids. Es ist daher diese Reaction die ergiebigste und einfachste Methode zur Darstellung dieser Säure. Die Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2PO_2H$ ist zum Theil schon früher beschrieben aber noch nicht ausführlich untersucht. Sie ist eine sehr schöne Verbindung,

---

[1]) Diese Berichte VIII, 550 u. 1310.

[2]) Diese Verbindung hat grosse Aehnlichkeit mit dem früher von mir beschriebenen Diphosphobenzol $C_6H_5P_2 . OH$, das ich durch Einwirkung von Alkohol auf das Einwirkungsprodukt von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff auf Phosphenylchlorid erhalten hatte. Die Verbindungen scheinen mir aber nicht identisch zu sein. Jedenfalls werde ich sie einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen.
A. M.

die sich leicht in grossen Krystallen, wie es scheint des triklinen Systems, erhalten lässt. Bei 230° verlieren zwei Mol. derselben 1 Mol. Wasser (4.86 pCt. ber. 4.12) indem Anhydrid entsteht:

$$2(C_6H_5)_2PO_2H = \begin{matrix}(C_6H_5)_2PO\\(C_6H_5)_2PO\end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

Die löslichen Salze der Säure krystallisiren ebenfalls sehr gut, am besten das Caliumsalz $[(C_6H_5)_2PO_2]_2Ca + 3H_2O$ (triklin). Es ist in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heissem, so dass eine kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen breiartig erstarrt. Der Aethyläther bildet farblose Nadeln die bei 165° schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt die Säure Phosphorsäure und Benzol:

$$(C_6H_5)_2PO_2H + 2H_2O = 2C_6H_6 + PO_4H_3$$

Ganz die nämlichen Produkte die bei der Einwirkung von 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. $C_6H_5PCl_2$ entstehen, bilden sich auch bei der Einwirkung von phosphenyliger Säure auf Phosphenylchlorid. Wahrscheinlich entsteht daher zuerst diese:

$$2C_6H_5PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + C_6H_5PCl_2 + 2HCl.$$

Bei der Reaction spaltet sich offenbar durch die Bildung der Diphenylphosphinsäure Phosphor ab, der aber nicht frei wird, sondern die gelben, phosphorreichen Substanzen bildet:

$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5PO_2H_2 = 2C_6H_5PO + 2HCl$$
$$5C_6H_5PO = (C_6H_5)_4P_2O_3 + P_2 + C_6H_5PO_2$$
$$5C_6H_5PO + H_2O + 3P_2 = 2C_6H_5P_4H + 3C_6H_5PO_2$$
$$= 2(C_6H_5)_2P_5O_2H + C_6H_5PO_2$$

Die Anhydride $(C_6H_5)_4P_2O_3$ und $C_6H_5PO_2$ geben dann mit Wasser Diphenylphosphinsäure und Phosphenylsäure. Aus dem Vorhandensein von $C_6H_5PO_2$ erklärt es sich, dass so nur wenig $C_6H_5P_4H$ aber viel $(C_6H_5)_2P_5O_2 = C_6H_5P_4H + C_6H_5PO_2$ gebildet wird.

Karlsruhe, April 1878.

---

226. Malvern W. Iles und Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfosäuren.

IV. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Anfang dieser Untersuchung arbeiteten wir mit zwei scheinbar gut characterisirten Xylolsulfamiden, welche in ihren Eigenschaften beinahe vollständig mit den von Jacobsen beschriebenen Amiden übereinstimmten. Da wir nicht die Sulfamide selbst, sondern ihr Verhalten bei der Oxydation studiren wollten, haben wir damals keine sehr grosse Sorgfalt auf die Reindarstellung dieser Körper verwendet.

Wie die späteren Untersuchungen von Jacobsen und von uns gezeigt haben, waren die Amide, die wir benutzten nicht rein, sondern beide enthielten etwas von dem anderen beigemischt. Wir fanden, dass das Amid, welches bei 132° schmilzt, durch Chromsäure schnell verbrannt wurde. Wie wir aber das Amid, welches bei 110° schmilzt, der Einwirkung von dem Chromsäuregemisch unterwarfen, waren die beobachteten Erscheinungen ganz verschieden von den, welche bei der Oxydation des ersteren Amids beobachtet wurden. Wir fanden, dass „die Reaction nicht unter der Siedetemperatur" anfing und dass sie sehr träge war. „Das Kochen wurde drei Tage lang fortgesetzt, bis das Oel, welches von dem geschmolzenen Amid herrührte, gänzlich verschwunden war. Nach dem Abkühlen und Verdünnen blieb dann ein weisses, krystallisirtes Produkt auf dem Filter; und nach einer Umkrystallisation aus Wasser war dasselbe rein". Dieses Produkt war unsere Sulfaminmetatoluylsäure.

Auf Grund dieser Erfahrungen haben wir bei der Darstellung der neuen Säure in grösserer Menge immer das zuerst erhaltene, rohe Gemisch von Xylolsulfoamiden auf folgende Weise behandelt. Es wurde mit Wasser gekocht. Dabei schied sich das niedriger schmelzende Amid als ein Oel am Boden des Gefässes aus, während das höher schmelzende in Lösung ging. Das so erhaltene Oel wurde nun verschiedenemal auf die beschriebene Weise behandelt und dann zur Oxydation verwendet.

Daraus haben wir den Haupttheil der Sulfaminmetatoluylsäure erhalten. Wir haben aber natürlich viel von dem höher schmelzenden Amid gesammelt, und, da wir wussten, dass etwas von der niedrig schmelzenden Verbindung darin enthalten war, haben wir auch das Gemisch der Oxydation unterworfen. Wir bekamen durchaus nicht soviel von der Säure als aus dem erwähnten Oel.

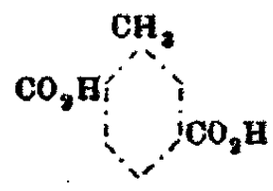
Wir haben diese lange Erklärung für nöthig gehalten, da, wie wir eben gefunden haben, wir dennoch im Irrthum gewesen sind, in Betreff des Zusammenhanges zwischen den zwei Amiden und der gebildeten Säure. Wir haben immer angenommen, dass die Säure aus dem niedrig schmelzenden Amid entstammt, und, wie man aus obiger Erzählung sieht, war die Annahme nicht ganz ungerechtfertigt. Nimmt man aber ganz reines Amid vom Schmelzpunkt 137°, so bekommt man durch Oxydation die Sulfaminmetatoluylsäure, während die Oxydation des reinen Amids vom Schmelzpunkt 95—96° ganz anders verläuft, und wenn irgend ein Oxydationsprodukt daraus entsteht, so ist es jedenfalls in sehr kleiner Menge.

Nun erklären sich ganz leicht die scheinbaren Anomalien, welche wir vor Kurzem besprochen haben. Die Formel, welche wir früher für das Amid vom Schmelzpunkt 95—96° auf Grund unserer Untersuchungen angenommen haben, muss jetzt mit derselben Berech-

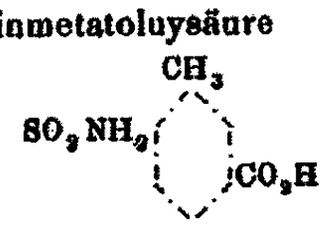
tigung für das andere Amid angenommen werden. Aber diese Formel ist dieselbe, welche Jacobsen [1]) durch eine ganz andere Methode als richtig erkannt hat, und die Versuche von Jacobsen liefern uns eine willkommene Bestätigung der Richtigkeit unserer Anschauungsweise.

Wir haben also in dem Amid, welches die Säure liefert, eine CH_3-Gruppe in der Orthostellung gegen die Sulfamidgruppe, und die zweite in der Parastellung. Bis dahin ist Alles klar. Nun sagen wir, es ist die CH_3-Gruppe, welche oxydirt, während die andere durch die Sulfamidgruppe geschützt wird. Das ist natürlich nur eine Meinung, aber wir sind jetzt im Stande, vollständig befriedigende Beweise für die Richtigkeit dieser Ansicht zu geben.

Durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron geht die Sulfaminotoluylsäure in Xylidinsäure über, eine Thatsache, welche wir in unserer ersten Mittheilung voraussagten. Die Ausbeute war nicht gross, aber hinlänglich zur Erkennung der Säure. Die Säure zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und denselben Schmelzpunkt wie die Xylidinsäure und lieferte das in der Hitze in Wasser so schwer lösliche Zinksalz, welches Jacobsen beschrieben hat. Aber die Xylidinsäure hat die Formel

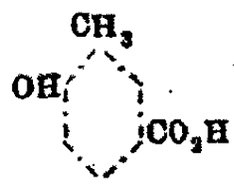


Deshalb ist die Sulfaminmetatoluysäure



wie schon angenommen.

Ferner geht die Sulfaminmetatoluylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat ganz glatt in eine Oxytoluylsäure über, für welche wir die Formel



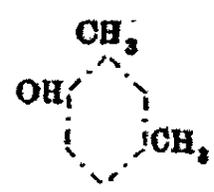
aufstellten. Alle Versuche, die wir ausgeführt haben, um die Structur festzustellen, deuten auf die Richtigkeit der gegebenen Formel. Sie steht in engem Zusammenhange mit einer zweibasischen Säure, deren Formel durch die Versuche von Tiemann und Reimer [2]) und von Ost [3]) bekannt ist. Wir haben auch durch Erhitzen mit gebranntem

[1]) Diese Berichte XI, 19.
[2]) Ebendaselbst X, 1571.
[3]) Journal für praktische Chemie, N. F. 14, 103.

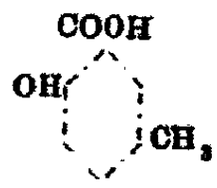
Kalk die Säure ganz glatt in CO_2 und Orthokresol gespalten. Das Orthokresol wurde durch Schmelzen mit Kalihydrat vollständig in Salicylsäure übergeführt. Die Salicylsäure gab mit Eisenchlorid die charakteristische Färbung; sie krystallisirte in langen Nadeln, und schmolz ganz genau bei 155°. Die Benzoylverbindung des Kresols ist flüssig und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Es lässt sich also nicht bezweifeln, dass wir Orthokresol in den Händen hatten. Salicylsäure war auch das einzige Produkt, welches aus dem Orthokresol erhalten wurde. Wir konnten keine Spur von Paraoxybenzoësäure finden.

Aus den Resultaten der beschriebenen Versuche sind wir also im Stande, den Schluss zu ziehen, dass bei der Oxydation des Xylolsulfamids vom Schmelzpunkt 137° mittelst Chromsäure die Sulfamidgruppe die Orthomethylgruppe schützt.

In dem uns eben zugekommenen vierten Hefte der Berichte beschreibt nun Jacobsen eine Oxytoluylsäure, welche er durch Schmelzen des Xylenols



mit Kalihydrat erhalten hat. Man würde hier vielleicht die Bildung der von uns beschriebenen Oxytoluylsäure erwarten, aber eine isomere Säure von der Formel



könnte auch gebildet werden. Vergleicht man die Beschreibungen der zwei Oxytoluylsäuren, so sieht man, dass die zwei Isomeren wirklich vorliegen. Jacobsen hat auch letztere Formel für seine Säure angenommen.

Das Bariumsalz der Jacobsen'schen Säure enthält $2H_2O$, das unserige enthält $3H_2O$. Das normale Kupfersalz der ersteren wurde nicht erhalten; wir haben dagegen ein sehr charakteristisches, gut krystallisirtes Salz von der Formel

$$[C_6H_3(OH)(CH_3)COO]_2Cu + 1\tfrac{1}{2}H_2O$$

dargestellt. Was den Schmelzpunkt betrifft, so finden wir einen grossen Unterschied zwischen den zwei Säuren. Wir haben früher angegeben, dass unsere sublimirte Säure bei 165—166° schmilzt. Dies ist auch ganz richtig. Es scheint aber, dass eine kleine Zersetzung bei der Sublimation stattfindet, denn die vollständig gereinigte, krystallisirte und nachher bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 170.5°—171.5° (uncorrig.). Dies gilt nur für die bei 100° getrocknete Säure, denn, aus Wasser krystallisirt enthält sie Krystallwasser,

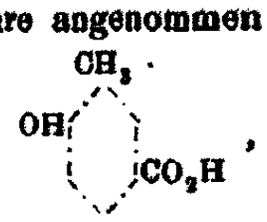
und mit dem Krystallwasser schmilzt sie bei 146.5°—147° (uncorrig.) Beim Erhitzen auf 100° verändert sich das Aussehen der Krystalle, indem sie weiss und undurchsichtig werden. Wir haben bis jetzt die Menge dieses Krystallwassers nicht bestimmt, aber wir sind noch mit der ausführlichen Untersuchung der Säure beschäftigt.

Für Jacobsen's Säure scheint ferner eine ganz merkwürdige Umwandlung charakteristisch zu sein. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 185° spaltet sie sich in CO_2 und Parakresol, während beim Erhitzen mit CaO dieselbe Säure CO_2 und Orthokresol liefert. Es muss also hier eine molekulare Umwandlung stattfinden. Jacobsen nimmt an, dass diese Umlagerung bei der letzteren Reection stattfindet, und dass die erstere normal verläuft. Der Hauptgrund dafür liegt darin, dass Engelhardt und Latschinoff[1]) aus Parakresol eine Oxytoluylsäure vom Schmelzpunkt 147—150° erhielten, welche Jacobsen für „zweifellos identisch" mit seiner Säure erklärt.

Es kann nicht unsere Sache sein, die besprochene merkwürdige Umwandlung zu erklären. Es genügt für uns, gegenwärtig zu wissen, dass unsere Säure sich anders verhält. Wir haben schon oben angegeben, dass beim Erhitzen mit Kalk unsere Säure ganz glatt in CO_2 und Orthokresol gespalten wird. Wir haben nun denselben Versuch mit Salzsäure ausgeführt, und dasselbe Resultat erhalten.

Die Säure wurde mit concentrirter, wässeriger Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre etwa eine halbe Stunde lang auf 180—187° erhitzt. Die Spaltung fand sehr leicht statt. Das Kresol wurde durch Aether ausgezogen und dann mit Kalihydrat geschmolzen. Das einzige Produkt der Schmelzoperation, welches wir finden konnten, war Salicylsäure. Diese wurde durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt. Sie schied sich in langen, glänzenden Nadeln aus, welche bei 155° schmolzen. Sie liessen sich leicht sublimiren und schmolzen nach der Sublimation auch bei 155°. Die Lösung der Säure gab mit Eisenchlorid die charakteristische Violettfärbung. Wir konnten keine Spur von Paraoxybenzoësäure finden.

Offenbar haben wir es hier mit zwei verschiedenen Oxytoluyl-Reihe zu thun. Vorläufig ist für uns Hauptsache, dass eine ganze säuren glatter Versuche deutlich und einstimmig für die Formel, die wir für unsere Oxytoluylsäure angenommen haben,



sprechen.

Baltimore, Ver. Staat., den 10. April 1878.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 712.

227. Oscar Jacobsen: Zur Constitution der Metaxylolsulfonsäuren.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die α-Metaxylolsulfonsäure, welche das bei 137° schmelzende Amid liefert, habe ich durch folgende Uebergänge die Stellung 1, 3, 4 der Seitenketten festgestellt:

1) Ihr Kaliumsalz giebt beim Erhitzen mit Cyankalium das Nitril der Xylylsäure.

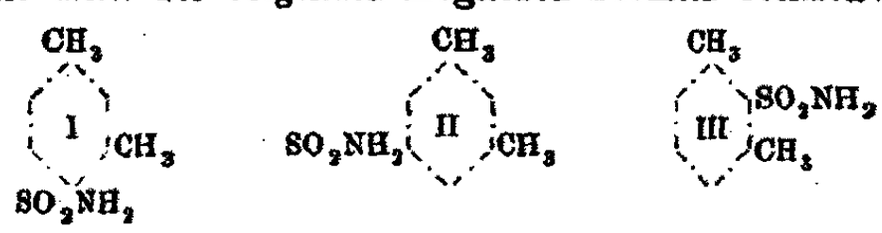
2) Ebenso entsteht Xylylsäure beim Schmelzen jenes Salzes mit ameisensaurem Natrium.[1])

3) Beim Schmelzen desselben mit Kaliumhydroxyd bildet sich durch Oxydation des zunächst entstehenden flüssigen Xylenols die bei 151° schmelzende Oxytoluylsäure, die sich durch Salzsäure in Kohlensäure und Parakresol spalten lässt.[2])

4) Durch weitergehende Oxydation entsteht hierbei die α-Oxyisophtalsäure,[3]) deren Constitution unabhängig von dieser Bildungsweise durch die Arbeiten von Tiemann und Reimer ermittelt worden ist.

Gegen die aus diesen Beziehungen sich ergebende Formel der α-Metaxylolsulfonsäure sind von Ira Remsen Einwände erhoben.

Schon in seiner ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mittheilung[4]) hatte Remsen jene Formel für das niedriger schmelzende der beiden Metaxylolsulfamide, die ich kennen gelehrt hatte, in Anspruch genommen. Das höher schmelzende sollte die zweite oder die dritte der folgenden möglichen Formeln besitzen:



Formel II schien ihm für das letztere Amid die wahrscheinlichere, „da es als Hauptmenge entsteht".

Diesen Wahrscheinlichkeitsgrund will ich hier ebensowenig discutiren, wie den im nächsten Satz enthaltenen, dass ein noch beobachtetes drittes, warziges Amid vom Paraxylol herstammen werde, da die Derivate dieses Kohlenwasserstoffs (nach Remsen!) im Allgemeinen nicht gut krystallisiren.

Ich beschränke mich vielmehr auf die Schlussfolgerung, durch welche Remsen für das niedriger schmelzende Amid der β-Sulfon-

---

[1]) Diese Berichte XI, 18.
[2]) Ebendaselbst XI, 376.
[3]) Ebendaselbst XI, 380.
[4]) Ebendaselbst X, 1045.

säure zu der Formel I geführt wurde, so dass er diese Formel dem bei 137° schmelzenden Amid absprechen musste.

Remsen und Iles vermochten durch Kochen mit Chromsäure nur eine der im β-Amid enthaltenen Methylgruppen zu oxydiren.

Die Richtigkeit ihrer Beobachtungen will ich einstweilen voraussetzen.

Eine Methylgruppe wird also oxydirt, die andere nicht.

Dies verschiedene Verhalten, sagt Remsen, „zeigt mit Gewissheit, wie wir glauben, dass die Sulfamingruppe in dem Molekül nicht symmetrisch gegen die zwei Methylgruppen gestellt sein kann."

Ich glaube das durchaus nicht.

Remsen geht bei seiner Folgerung von der stillschweigenden Voraussetzung aus, dass gleiche und gleich situirte Atomgruppen eines und desselben Moleküls bei der Veränderung des letzteren nicht successive, sondern völlig *a tempo* der betreffenden Einwirkung verfallen können. Ohne diese Voraussetzung nämlich würde er nichts Auffälliges darin finden können, dass etwa bei einer Verbindung von der Formel III, die eine der symmetrisch gelagerten Methylgruppen der oxydirenden Wirkung der Chromsäure wiederstände, nachdem ihr vis-à-vis bereits oxydirt und eben dadurch auch ihr eignes ferneres Verhalten beinflusst wäre.

Jene Voraussetzung aber ist bekanntlich falsch.

Wäre sie richtig, so liesse sich allerdings durch diese Art der Schlussfolgerung, auf welche Remsen in seinen späteren Publicationen wiederholt zurückkommt, mühelos viel Neues beweisen. Das Mesitylen, um bei Naheliegendem zu bleiben, musste seine Symmetrie einbüssen, weil es sich durch Salpetersäure nicht zu Trimesinsäure oxydiren lässt, weil ferner bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Trinitromesitylen die letzte Nitrogruppe nicht reducirt wird, u. s. w. In dem Benzol dürfte nicht eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome angenommen werden, da beispielsweise das Metaxylol durch Ueberhitzen mit verdünnter Salpetersäure nur zu Metaloluylsäure und nicht zu Isophtalsäure oxydirt wird, woraus auf eine am Benzolring unmögliche verschiedenartige Lagerung der Methylgruppen geschlossen werden müsste. Ja, schon die Thatsache, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol nicht Hexanitrobenzol entsteht, würde consequenterweise Kekulé's Benzoltheorie unmöglich machen.

Die Unzulässigkeit jener Speculation kommt auch für die Formel der Sulfaminmesitylensäure in Betracht, bei welcher Remsen[1]) ebenfalls in der Oxydation nur einer Methylgruppe einen „guten Beweis" dafür sah, dass sich das Carboxyl zur Sulfamingruppe in der Para-

[1]) Diese Berichte X, 1041.

stellung befinden müsse. Die ihr gegebene Formel ist völlig werthlos, so lange sie nicht anderweit bewiesen wird. Dass sie falsch sei, soll natürlich damit nicht gesagt sein, da bei nur zwei vorliegenden Möglichkeiten auch der Zufall leicht das Richtige treffen kann.

Es wurde oben einstweilen die Voraussetzung gemacht, dass wenigstens die experimentelle Grundlage der Remsen'schen Arbeit zuverlässig sei.

Ich lasse jetzt diese Voraussetzung fallen und gehe zu einer Revision des experimentellen Theils jener Arbeit über.

Die Einwirkung einer Chromsäuremischung auf das bei 132° (im reinen Zustande bei 137°) schmelzende Xylolsulfamid beschreibt Remsen[1]) mit folgenden Worten:

„Bei ungefähr 70° fing eine Gasentwickelung an. Der Process ging dann ohne Erwärmung bis zum Ende fort und dauerte ungefähr zehn Minuten. Das Amid wurde dabei aufgelöst, und beim Abkühlen der Lösung schied sich nichts aus. Die Lösung wurde verdünnt und mit Aether ausgezogen, aber ohne irgend ein Produkt zu liefern. Es ist also klar, dass dieses Amid durch Chromsäure leicht und vollständig verbrannt wird. Einen Schluss auf die Constitution der Verbindung daraus zu ziehen, wäre gewagt . . .“

Bei mir verlief die Reaction in folgender Weise:

12 Grm. des ganz reinen, bei genau 137° schmelzenden Amids (schöne 10—20 Cm. lange Nadeln, die bei sorgfältigster fractionirter Krystallisation nicht die geringste Schmelzpunktverschiebung zeigten) wurden mit 20 Grm. rothem chromsauren Kalium, 30 Grm. Schwefelsäure und 2 Litern Wasser sechs Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt, ohne dass eine Spur von Einwirkung stattfand. Um festzustellen, bei welcher Concentration die Einwirkung beginne, wurde dann aus einem langhalsigen Kolben das Wasser langsam abdestillirt. Sie machte sich aber selbst dann nicht bemerkbar, als nach sechs Stunden 1650 Cc. Wasser abdestillirt waren. Beim Erkalten schied sich das Amid unverändert wieder ab.

Der nicht wieder verdünnte Destillationsrückstand wurde nun am aufsteigenden Kühler fünf Tage lang ununterbrochen im Sieden erhalten, wobei eine sehr langsame Farbenänderung eine allmälige Einwirkung anzeigte.

Bei der Untersuchung des Kolbeninhalts, auf die ich zurückkommen werde, ergab sich dann, dass reichlich ein Drittel des Amids oxydirt worden, der Rest noch jetzt unangegriffen geblieben war.

Jedenfalls zeigte dieser Versuch, dass Remsen nicht das α-Xylolsulfamid angewandt haben konnte.

---

[1]) Diese Berichte X, 1044.

An eine einfache Verwechslung mit dem bei 95—96° schmelzenden β-Amid konnte nicht gedacht werden, weil dies letztere Amid, welches ich in einer Menge von 2 Grm. der ganz gleichen Behandlung unterwarf, sich genau wie das erste verhielt, — allenfalls ein klein wenig leichter angegriffen zu werden schien.

Da ein Beobachtungsfehler bei einem so einfachen Vorgang nicht wohl denkbar ist, da ferner, wie ich mich überzeugt habe, weder das Amid der Orthoxylol- noch das der Paraxylolsulfonsäure in der von Remsen beschriebenen Weise durch Chromsäure oxydirt wird, so ergiebt sich als nothwendige Folgerung, dass der bei 132° schmelzende Körper, den Remsen angewandt hat, weder dasjenige Amid, über dessen Constitution er aburtheilen will, noch überhaupt das Amid irgend einer Xysolsulfonsäure gewesen sein kann.

Meine durch Chromsäure aus den beiden Metaxylolsulfamiden entstandenen Oxydationsprodukte liessen sich von dem unverändert gebliebenen Antheil der Amide auf folgende Weise vollständig trennen. Der ganze Kolbeninhalt wurde wiederholt mit Aether und die ätherische, mit Wasser gewaschene Flüssigkeit dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium ausgeschüttelt. Die deutlich alkalische Flüssigkeit wurde bei 0° mit Kohlensäure gesättigt und dann durch Schütteln mit Aether der letzte Antheil der Amide entfernt.

Diese Amide sind nämlich in den Alkalicarbonaten sehr merklich löslich, nicht aber in den Bicarbonaten.

Aus der eingeengten alkalischen Flüssigkeit wurde durch Salzsäure die entstandene Säure gefällt.

Die Sulfamintoluylsäure, welche auf diesem Wege aus dem α-Metaxylolsulfamid (137°) erhalten wurde, krystallisirt aus heisser wässriger Lösung ausgezeichnet schön in spröden, farblosen Nadeln, die leicht von 5—6 Cm. Länge erhalten werden.

Die Krystalle sind wasserfrei.

Von heissem Wasser werden sie reichlich gelöst, viel weniger von kaltem. Bei 15° lösen 100 Theile Wasser nicht ganz 2 Theile der Säure.

Auch in Alkohol und namentlich in Aether ist die Säure ziemlich schwer löslich.

Die Schwefelbestimmung ergab 15.02 und 14.94 pCt. (statt 14.89 pCt.)

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 254° (corrigirt). Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer langstrahlig krystallinischen Masse.

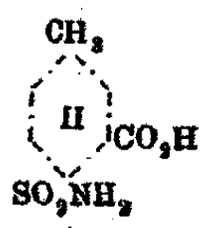
Das Bariumsalz, $(C_6H_3 . SO_2NH_2 . CH_3 . CO_2)_2 Ba + 4H_2O$, ist in Wasser leicht löslich. Aus der concentrirten warmen Lösung wird es beim Erkalten als eine aus feinen Nadeln bestehende, compacte Masse ausgeschieden, aus verdünnterer Lösung in einzelnen warzenförmigen Gruppen solcher Nadeln.

1.3540 Gr. des bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° 0.1528 Gr. = 11.29 pCt. Wasser. Die obige Formel verlangt 11.30 pCt.

Aus dem umkrystallisirten Bariumsalz wurde das Kaliumsalz dargestellt. Die Lösung dieses Salzes gab keine Fällungen mit löslichen Salzen von Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, auch nicht mit Quecksilberchlorid. Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd hingegen entsteht ein starker, flockiger, bei sehr grosser Verdünnung etwas krystallinischer, gelblich weisser Niederschlag. Salpetersaures Silber giebt eine weisse, amorphe Fällung, Eisenchlorid einen rehfarbenen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid namentlich in der Wärme zu einer dunkelgelbbraunen Flüssigkeit löst, schwefelsaures Kupfer einen hellblauen, in viel Wasser löslichen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert und von Alkalien mit intensiv blauer Farbe gelöst wird.

Die kalt gesättigte Lösung der freien Säure wird nur durch salpetersaures Quecksilberoxyd und durch mit Ammoniak versetztes basisch essigsaures Blei gefällt, die in mässiger Wärme gesättigte Lösung auch durch Eisenchlorid.

Nach ihrer Entstehung kann dieser Sulfamintoluylsäure nur eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurde die Säure mit Kaliumhydroxyd bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gelinde geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze durch Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether die entstandene Oxytoluylsäure gewonnen.

Diese Oxytoluylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, oder in Krystallflittern, die auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden Decke zusammentrocknen. Auch aus ihrer Lösung in heissem verdünnten Weingeist scheidet sich die Säure nur in kaum grösseren Schuppen aus.

Chloroform löst sie in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze sehr wenig.

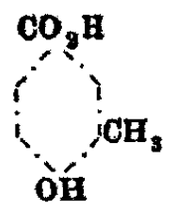
Mit Wasserdämpfen ist die Säure nur spurweise flüchtig.

Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung.

Schwefelsaures Kupfer fällt aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes einen schwer löslichen, krystallinischen, blaugrünen Niederschlag.

Den Schmelzpunkt der bei 110° getrockneten Säure fand ich bei 171° (corrig. 173°).

Danach ist die Säure identisch mit der von Schotten[1]) dargestellten Orthohomoparaoxybenzoesäure, d. h. es ist die Säure von der Formel



so dass nunmehr beide Oxytoluylsäuren, die aus der 1, 3, 4 Metaxylolsulfonsäure entstehen können, factisch daraus dargestellt sind.

Damit ist für die bei 254° schmelzende Sulfamintoluylsäure die erste der obigen Formeln als die richtige festgestellt.

(Dieselbe Formel hat Remsen[2]) einer bei 235° schmelzenden Säure beigelegt, die er aus dem niedriger schmelzenden Metaxylolsulfamid glaubt erhalten zu haben.)

Was nun die Verknüpfung der Metaxylolsulfonsäuren mit den Oxyisophtalsäuren betrifft, so habe einerseits ich die α-Oxyisophtalsäure (1, 3, 4) aus dem Kaliumsalz der α-Metaxylolsulfonsäure erhalten, nämlich durch anhaltendes Schmelzen dieses Salzes oder des zunächst daraus dargestellten flüssigen Xylenols mit Kaliumhydroxyd.

Andrerseits hat neuerdings Remsen[3]) dieselbe α-Oxyisophtalsäure angeblich aus dem bei 95—96° schmelzenden Amid der β-Metaxylolsulfonsäure dargestellt, indemer dieses zunächst durch übermangansaures Kalium oxydirte und die entstandene Sulfaminisophtalsäure gelinde mit Kaliumhydroxyd schmolz.

Bei einer Concurrenz dieser beiden Uebergänge würde der von mir nachgewiesene sich insofern im Nachtheil befinden, als bei meiner oxydirenden Kalischmelzung immerhin eine etwas höhere Temperatur angewandt werden muss, als diejenige, welche zur blossen Gewinnung des Xylenols oder zu der von Remsen ausgeführten Zersetzung der Sulfaminisophtalsäure erforderlich ist.

Um einem hierauf sich stützenden Einwand zu begegnen, habe ich zunächst einen Weg gesucht, auf welchem das flüssige Xylenol schon in niederer Temperatur zu α-Oxyisophtalsäure oxydirt werden könne.

Da das Xylenol selber durch die meisten Oxydationsmittel sofort vollständig zerstört wird, ging ich von seinem Methyläther aus.

10 Gr. dieses Aethers wurden mit 12 Gr. übermangansaurem Kalium und 300 Gr. Wasser unter sehr häufigem Umschütteln 3 bis

---

[1]) Inaug.-Dissert. Berlin, 1878, S. 39.
[2]) Diese Berichte X, 1045.
[3]) Ebendaselbst XI, 580.

4 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, wonach der Aether bis auf einen kleinen Rest oxydirt war. Aus der durch etwas Natriumsulfit entfärbten und filtrirten Flüssigkeit fällte Salzsäure eine flockig krystallinische Säure, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem nur sehr wenig löste.

Die Analyse der umkrystallisirten Substanz ergab die Formel der Methyloxyisophtalsäure $C_9H_8O_5$.

Aus heissem verdünnten Weingeist krystallisirt diese Säure in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln.

Sie schmilzt bei 245° (corrigirt) und sublimirt schon unterhalb dieser Temperatur in schönen, langen Nadeln.

Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung oder die ihres Ammoniaksalzes eine braungelbe, flockige Fällung, die sich in überschüssigem Eisenchlorid nicht löst.

Durch einstündiges Erhitzen der Säure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 135° wurde das Methyl abgespalten. Die dabei entstandene zweite zweibasische Säure erwies sich, wie zu erwarten stand, als α-Oxyisophtalsäure, und zwar war diese sofort völlig rein. (Verglichen wurden ausser der Säure selbst namentlich das Cadmiumsalz und der Dimethyläther).

Es entsteht also auf diesem Wege aus dem flüssigen Xylenol dieselbe Oxyisophtalsäure, wie durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, und ein Einwand, der von „Atomwandrungen" sprechen wollte, musste nun wenigstens bis auf die Bildung des Xylenols selber aus dem sulfonsaurem Salz zurückverlegt werden.

Um auch in dieser Beziehung keinen Zweifel übrig zu lassen, habe ich endlich auch die Oxydation des α-Metaxylolsulfamids (Schmelzpunkt 137°) durch übermangansaures Kalium ausgeführt.

Die Oxydation verläuft hier ungleich schneller, als bei Anwendung von Chromsäure, und zwar hat man es völlig in der Hand, entweder die oben beschriebene Sulfamintoluylsäure, oder die entsprechende zweibasische Sulfaminsäure entstehen zu lassen.

Löst man das Sulfamid (zweckmässig unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium) in heissem Wasser und fügt zu der Lösung nach und nach eine kalt gesättigte Lösung von übermangansaurem Kalium in solcher Menge, dass nach 2—3 stündigem Erhitzen im Wasserbad aus einer Probe des farblosen Filtrats beim Erkalten (und event. Ansäuern) noch etwas unverändertes Sulfamid herauskrystallisirt, so ist ausser diesem in der Flüssigkeit wesentlich nur die Sulfamintoluylsäure vorhanden. Sie lässt sich in der oben angegebenen Weise von dem nicht angegriffenen Theil des Sulfamids leicht vollständig befreien.

Es ist dies ein sehr einfacher und bequemer Weg zur Darstellung beliebig grosser Mengen dieser Sulfamintoluylsäure und somit auch der Orthomoparaoxybenzoësäure.

Wird bei dieser Oxydation ein Ueberschuss des Permanganats angewandt, so dass nach 6—8 stündigen Erhitzen im Wasserbad die Flüssigkeit noch stark roth gefärbt erscheint, so enthält diese ausschliesslich eine Sulfaminisophtalsäure. Aus der entfärbten, filtrirten und auf ein kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit wird dann nach Salzsäurezusatz beim Erkalten ein saures Kaliumsalz dieser Säure ausgeschieden.

Dasselbe bildet eine aus langen, biegsamen Nadeln bestehende, weiche Krystallmasse.

Aus der Lösung desselben fällt Chlorbarium ein fast unlösliches, beim Kochen dichter und deutlicher krystallinisch werdendes Bariumsalz.

Salpetersaures Silber giebt einen amorphen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Aus diesem Silbersalz habe ich durch Digeriren mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure die freie Säure dargestellt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten ihrer Lösung in wasserfreien, kurzen, glänzenden Nadeln aus.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab 13.12 pCt. Schwefel.

Die Formel $C_6H_3 . SO_2NH_2 . (CO_2H)_2$ fordert 13.06 pCt.

Den Schmelzpunkt dieser α-Sulfaminisophtalsäure fand ich bei 284° (corrig. 289°).

Die Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes, welches leicht löslich und gut krystallisirbar ist, giebt mit den löslichen Salzen von Magnesium, Zink, Mangan, sowie mit neutralem essigsauren Blei und mit Quecksilberchlorid keine Fällung, mit basisch essigsaurem Blei und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd weisse, amorphe Niederschläge mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, der in dem überschüssigen Reagens etwas löslich ist. Nur in sehr concentrirter Lösung bewirken auch Kupfersalze eine Fällung. Der hell blaugrüne Niederschlag besteht aus feinen Nadeln. Er löst sich in Alkalien mit dunkelblauer Farbe.

Das saure Kaliumsalz dieser Säure wurde mit Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen, bis das von dem Entweichen des Ammoniaks herrührende starke Aufschäumen vollständig beendet war.

Die aus der Lösung der Schmelze durch Salzsäure gefällte Oxyisophtalsäure war nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser direct rein genug, um mit Sicherheit als die α-Oxyisophtalsäure erkannt werden zu können. Der einzige Unterschied bestand

darin, dass sie mit Eisenchlorid eine rothviolette anstatt der rein kirschrothen Färbung gab. Die aus dem mehrmals umkrystallisirten Cadmiumsalz wieder abgeschiedene Säure zeigte aber auch hierin kaum eine Abweichung, und der Unterschied verschwand vollständig, als der Dimethyläther und aus diesem durch Verseifung wieder die Säure dargestellt wurde.

Durch diese Untersuchungen wird also die von mir ermittelte Formel der α-Metaxylolsulfonsäure keineswegs in Zweifel gestellt, sondern sie erfährt im Gegentheil nur eine weitere Bestätigung. Zu den vier Uebergängen, die ich oben als Beweisgründe zusammenstellte, kommen nämlich nunmehr die folgenden hinzu:

5) Der Methyläther des flüssigen Metaxylenols wird durch übermangansaures Kalium zu dem entsprechenden Methylderivat der α-Oxyisophtalsäure oxydirt.

6) Das Amid der α-Metaxylolsulfonsäure kann durch Chromsäure oder durch übermangansaures Kalium zu einer Sulfamintoluylsäure oxydirt werden, die bei gelindem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Orthomoparaoxybenzoësäure liefert.

7) Diese Sulfamintoluylsäure wird durch fortgesetzte Einwirkung des letzteren Oxydationsmittels weiter oxydirt zu einer Sulfaminisophtalsäure, aus welcher durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die α-Oxyisophtalsäure entsteht.

Ich habe mich jetzt zu den Oxydationsprodukten des bei 95 bis 96° schmelzenden β-Metaxylolsulfamids zu wenden.

Von diesem Amid behauptet Remsen, dass es durch Chromsäure zu einer bei 235° (nach späterer Angabe bei 247.5°) schmelzenden Sulfamintoluylsäure, durch übermangansaures Kalium zu einer bei 282—284° schmelzenden Sulfaminisophtalsäure oxydirt werde. Aus der ersteren Säure soll dann beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei 169—170° schmelzende, mit Eisenchlorid sich violett färbende Oxytoluylsäure, aus der letzteren die α-Oxyisophtalsäure entstehen.

Für die Wiederholung der betreffenden Versuche habe ich ein gut krystallisirtes, vollständig zwischen 95 und 96° schmelzendes β-Sulfamid angewandt. Das daraus dargestellte β-metaxylolsulfonsaure Kalium lieferte beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein Xylenol, welches aus der kalt gehaltenen Lösung der Schmelze durch Salzsäure sofort in fester Form gefällt wurde, — ein sichres Zeichen, dass keine Verunreinigung mit dem α-Sulfamid vorlag.

Da mir von diesem reinen β-Sulfamid nur noch ein kleiner Rest zur Verfügung stand, habe ich seine Oxydationsprodukte vorläufig nicht sehr eingehend untersuchen können. Die völlige Unrichtigkeit der Angaben von Remsen liess sich trotzdem leicht nachweisen.

Durch viertägiges Kochen mit der Chromsäuremischung wurde das β-Sulfamid in ganz ähnlicher Weise, wie das bei 137° schmelzende Isomere, zu einer Sulfamintoluylsäure oxydirt.

Die hier erhaltene Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 202—205°.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gab sie eine gut krystallisirende Oxytoluylsäure, welche sich mit Eisenchlorid intensiv violett färbte, mit Wasserdämpfen relativ leicht flüchtig war, sich in kaltem Chloroform leicht löste, und deren Schmelzpunkt zwischen 156 und 160° lag.

Ohne Zweifel wird eine weitere Untersuchung die Identität dieser Säure mit der von Schotten dargestellten Orthohomosalicylsäure ergeben und so einen ferneren Beweis für die Stellung 1, 2, 3 der Seitenketten in der β-Metaxylolsulfonsäure liefern.

Wird jene nahe über 200° schmelzende Sulfamintoluylsäure, oder direct das β-Metaxylolsulfamid, mit überschüssigem übermangansauren Kalium stundenlang im Wasserbade erhitzt, so entsteht eine Sulfaminisophtalsäure, welche kein schwer lösliches saures Kaliumsalz bildet, sondern sich aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Aether im freien Zustande ausschütteln lässt.

Der krystallinische Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde direct mit Kaliumhydroxyd geschmolzen und auf diese Weise eine Oxyisophtalsäure erhalten, welche schon zwischen 240 und 243° schmolz, in ammoniakalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorbarium gefällt wurde, sich von der α-Oxyisophtalsäure ausserdem durch eine weit grössere Löslichkeit in Wasser augenfällig unterschied, übrigens mit Eisenchlorid, ganz wie jene noch nicht völlig gereinigte Säure, nicht eine kirschrothe, sondern eine rothviolette Färbung gab.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die hier entstandene Säure identisch ist mit der von Tiemann und Reimer beschriebenen β-Oxyisophtalsäure, hoffe ich später zur Gewissheit erheben zu können.

Wenn ich nun schliesslich versuche, für die falschen Resultate der Remsen'schen Arbeiten eine Deutung zu geben, so muss ich von einer Annahme ausgehen, die, wie ich zugeben muss, an und für sich kaum glaublich ist.

In der ersten jener Arbeiten[1]) wird das niedriger schmelzende Amid, welches zur Oxydation durch Chromsäure verwendet wurde, als „das Amid vom Schmelzpunkt 110°" bezeichnet. In der letzten[2]) wird unter Citirung jener Angabe gesagt: „Wir haben früher für das bei 95—96° schmelzende Xylolsulfamid die Formel ....

[1]) Diese Berichte X, 1044.
[2]) Ebendaselbst XI, 579.

vorgeschlagen", und in der vorhergehenden:[1]) „Wie wir früher angegeben haben, ist die Parasulfamintoluylsäure das einzige Produkt, welches aus dem bei 96° schmelzenden Xylolsulfamid mittelst Chromsäure erhalten worden". In der nächst früheren Mittheilung[2]) heisst es hingegen noch: „für das zweite Amid haben wir niemals einen niedrigeren Schmelzpunkt als 100° beobachtet, während Jacobson 95—96° als den richtigen Schmelzpunkt für diese Verbindung angiebt."

Was solche kleine Differenzen für die Reinheit der Verbindungen bedeuten, zeigen einige von mir angestellte Versuche, nach welchen der Schmelzpunkt eines Gemenges von 2 Theilen des α-Sulfamids (137°) mit 1 Theil des β-Sulfamids (95—96°) bei 122—123°, der eines Gemenges von gleichen Theilen jener Isomeren bei 110—112° liegt.

Hat nun Remsen neuerdings ein wirklich bei 95—96° schmelzendes Sulfamid angewandt, so sind seine Resultate einfach unerklärbar.

Darf man dagegen die Annahme machen, dass er nach wie vor ein Sulfamid von Schmelzpunkt 110° benutzt hat, d. h. also ein Gemenge von ungefähr gleichen Theilen der beiden Isomeren, so erklären sie sich in einfachster Weise:

Beide Sulfamide wurden dann durch Chromsäure oxydirt. Das Produkt war ein Gemenge der bei 254° und der nahe über 200° schmelzenden Sulfamintoluylsäure. Für dies Gemenge fand Remsen anfänglich[3]) den Schmelzpunkt bei 235°, später[4]) bei 247.5°.

Aus diesem Gemenge von Sulfamintoluylsäuren wurde durch die Kalischmelzung ein Gemenge von Oxytoluylsäuren erhalten.

Bedingt durch die physikalischen Eigenschaften der Isomeren fand aber im Laufe der Reinigungsoperationen eine Anhäufung gerade derjenigen Verbindungen statt, welche aus dem beigemengten α-Sulfamid entstanden waren.

Die von Remsen beschriebene Oxysäure[5]) bestand daher aus einem Gemenge der Eisenchlorid nicht färbenden Orthomoparaoxybenzoësäure mit so wenig Orthomosalicylsäure, dass der Schmelzpunkt der ersteren nur wenig erniedrigt wurde. Wegen dieser Beimengung wurde indess die Säure durch Eisenchlorid violett gefärbt, „aber nicht sehr stark."

Wurde nun vollends die unreine Sulfamintoluylsäure oder das ursprüngliche Sulfamid-Gemenge durch übermangansaures Kalium

[1]) Diese Berichte XI, 464.
[2]) Ebendaselbst XI, 229.
[3]) Ebendaselbst X, 1044.
[4]) Ebendaselbst XI, 468.
[5]) Ebendaselbst XI, 462.

weiter oxydirt, so resultirte bei der Fällung durch Salzsäure als einziges schwer lösliches Produkt das saure Kaliumsalz der α-Sulfaminisophtalsäure, welche Remsen allem Anschein nach in reinem Zustande gewonnen hat, — aber nicht, wie er glaubt, aus dem β-Sulfamid sondern aus dem α-Sulfamid (Schmelzpunkt 137°), womit jenes verunreinigt war.

Die Angaben Remsens[1]) über die Oxydation eines bei 132° (resp. 137°) schmelzenden Xylolsulfamids durch Chromsäure muss ich auf alle Fälle unerklärt lassen, so sehr mir auch an der völligen Klarstellung aller Arbeiten liegt, die sich auf Verbindungen beziehen, aus deren Constitution ich diejenige anderer Verbindungen abzuleiten beschäftigt bin.

---

228. C. Loring Jackson und Alfred W. Field: Ueber Parachlorbenzylchlorid und seine Derivate.

(Eingegangen am 13. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Parachlorbenzylchlorid ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nachdem es von Beilstein und Geibner[2]) dargestellt und von Neuhof und Beilstein und Kuhlberg[3]) näher charakterisirt wurde, diente es als Ausgangspunkt für die Bereitung vieler Derivate, und war deshalb als das Wichtigste der substituirten Benzylverbindungen zu betrachten. Diesen Körper haben alle Chemiker, die sich bis jetzt damit beschäftigt haben, als eine Flüssigkeit beschrieben, und aus dem Produkt der Chlorirung des Toluols in der Kälte bereitet; weil nun dieses Produkt, wie Hübner und Majert[4]) und später O. Emmerling[5]) bewiesen haben, ein Gemisch von Ortho- und Parachlortoluol ist, schien es uns wünschenswerth, diese Substanz aus reinem Parachlortoluol darzustellen. Zu diesem Zwecke wandelten wir Paratoluidin durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumnitrit nach einer Modification der Methode von Hübner[6]) und Majert in Parachlortoluol um, das in reinem Zustand constant bei 160—161° siedete, bei 4—5° erstarrte, und bei 7—7½° schmolz, diese Zahlen stimmen wesentlich mit den von Hübner und Majert angegebenen überein. Als wir dieses Parachlortoluol bei ungefähr 160° chlorirten, und das Produkt mit Eis und Kochsalz abkühlten, schieden sich weisse Krystalle aus, die, durch Umkrystalli-

---

[1]) Diese Berichte X, 1044.
[2]) Zeitschr. d. Chem. 66, S. 307.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 147, S. 339 und Zeitschr. d. Chemie 66, S. 658.
[4]) Diese Berichte VI, 790.
[5]) Ebendaselbst VIII, 880.
[6]) Ebendaselbst VI, 794.

sation aus Alkohol gereinigt, bei der Analyse Cl = 44.40 anstatt 44.11 lieferten und also aus der erwarteten Substanz bestanden.

Das Parachlorbenzylchlorid $C_6H_4ClCH_2Cl$ ist demnach keine Flüssigkeit, sondern bildet weisse, glänzende Nadeln oder Prismen, oft drei Cm. lang, mit einem angenehmen aromatischen Geruch, und einer äussert heftigen Einwirkung auf die Schleimhaut. Schmelzpunkt 29°, sehr flüchtig, sublimirt schon bei gewöhnlichen Temperaturen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Alkohol, sehr löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Mit Wasser gekocht, liefert es Parachlorbenzylalkohol und Salzsäure.

Das Parachlorbenzylbromid $C_6H_4ClCH_2Br$, in ähnlicher Weise dargestellt, schmilzt bei 48½°, und besitzt fast dieselben Eigenschaften wie das Chlorid. Aus dieser Verbindung haben wir eine Reihe von theils schon beschriebenen, theils neuen Derivaten bereitet; es wird genügend sein, hier unsere Beobachtungen über die Schmelzpunkte neben den früheren tabellarisch zusammenzustellen; die Einzelbeschreibung der Substanzen wird für die ausführliche Abhandlung in den Proceedings of the American Academy behalten.

Namen der Substanz	richtiger Schmpkt.	alter Schmpkt.	Beobachter des alten Schmelzpunkts
Parachlorbenzylchlorid . .	29°	flüssig	Beilstein und Andere
Parachlorbenzylbromid . .	48½°		
Parachlorbenzylalkohol . .	70½°	66°	Beilstein u. Kuhlberg
Parachlorbenzylcyanid . . .	29.9° ?	flüssig	Neuhof
Parachloralphtatoluylsäure	103½—104°	60°	-
		68°	Radziszewski
Parachlorbenzylsulfocyanat	17°		
Monoparachlorbenzylamin .	flüssig	flüssig	Berlin
- carbonat . .	114—115°		
- chlorid . . .	239—241°	197°	Berlin
- bromid . . .	225—230°		
Diparachlorbenzylamin . . .	29°	flüssig	Berlin
- chlorid . .	288°	288—289°	Berlin α-Modification
- bromid . .	280—290°	283—290°	- -
Triparachlorbenzylamin . .	78½°	88—89°	-
- chlorid .	196°	170—175°	-

Die anderen schon dargestellten Parachlorverbindungen werden auch im hiesigen Laboratorium einer neuen Untersuchung unterworfen.

Cambridge, V. St. Amerika, Harvard-Universität, 7. März.

229. L. F. Nilson u. Otto Pettersson: Ueber das Atomgewicht des Berylliums. Erwiderung an Hrn. Lothar Meyer.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Nilson.)

Als wir das Resultat unserer Versuche über die spec. Wärme des Berylliums veröffentlichten [1]), ist es uns nicht entgangen, dass das aus denselben hergeleitete Atomgewicht des Metalles 13.8 sich nicht gut in das Mendelejeff'sche System einpassen liesse; wir erwarteten vielmehr, dass dieses ein Gegenstand einer wissenschaftlichen Streitfrage werden sollte. Denn wie jede Theorie sich nach einmal festgestellten Thatsachen fügen und einer experimentellen Prüfung unterwerfen muss, möchte auch jede für die chemische Theorie wichtige Angabe einer genaueren Kritik unterworfen werden, ehe man sie als Thatsache anerkennt. Damit ein jeder sich leicht ein Urtheil bilden könne, ob die von uns gefundenen Werthe Vertrauen verdienen oder nicht, haben wir unser Verfahren in einer ausführlichen, vorher schon angekündigten, und in Poggendorff's Annalen bald erscheinenden Abhandlung „Ueber Darstellung und Valenz des Berylliums" dargelegt. In derselben haben wir sämmtliche Ansichten und Thatsachen, welche auf die chemische Natur dieses Grundstoffes einiges Licht werfen können, kritisch zusammengestellt, und auch auf Grund dieser kritischen Uebersicht unsere, wie wir glauben, wohl begründete Ansicht ausgesprochen. Eine solche Darlegung unseres Verfahrens erschien uns um so nöthiger, als unser Resultat der Mehrzahl der Chemiker sehr unerwartet sein muss, nachdem die entgegengesetzte und ziemlich fest eingebürgerte Ansicht durch die Arbeit des Hrn. Emerson Reynolds eine experimentelle Begründung erhalten hatte.

Wir haben uns bisher absichtlich jeder Kritik seines Verfahrens und seines Resultats enthalten. Er betrachtet nämlich seine Publication ausdrücklich nur als eine vorläufige Mittheilung, hat seinen Apparat zur spec. Wärmebestimmung des Metalls nur provisorisch eingerichtet und will die endgültige Bestimmung gelegentlich mit dem Eiscalorimeter machen. Da jedoch nun von Hrn. Lothar Meyer die Frage aufgeworfen ist [2]), ob man dem Reynolds'schen Resultate oder dem unsrigen den Vorzug geben soll, glauben wir in unserem Recht zu sein, wenn wir an folgende Umstände erinnern.

Hr. Reynolds stellt sein Metall durch Reduction des Chlorids mit Natrium in einem Platingefäss und nachheriges Schmelzen des Produkts mit Kochsalz im Kalktiegel dar. Ein so gewonnenes Präparat kann nie ohne Weiteres als reines Metall angesehen, sondern muss immer auf einen Oxydgehalt geprüft werden. Dass von uns in einem

[1]) Diese Berichte XI, 381.
[2]) Ebendaselbst XI, 576.

luftdicht verschlossenen eisernen Gefässe aus dem Chlorid und Natrium dargestellte Metall enthielt beinahe 10 pCt. Beryllerde. Es dürfte deshalb nicht vermessen erscheinen, wenn wir als unsere Ueberzeugung aussprechen, dass das Reynolds'sche Beryllium nicht frei von Beryllerde war. Dass demselben etwas Platin beigemengt sein mag, giebt Hr. Reynolds selbst als wahrscheinlich zu. Als wir im Anfang unserer Arbeit versuchten, das Metall in einem Platinschiffchen aus dem Chlorid und Natrium darzustellen, hatten wir genügende Gelegenheit zu erfahren, dass Platingefässe überhaupt bei dieser Operation nicht angewandt werden dürfen, indem nämlich dabei das dünne Platinschiffchen beinahe gänzlich zerstört wurde.

Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften des von ihm dargestellten Metalls giebt Hr. Reynolds leider nichts weiter an, als „dass es in seinen Eigenschaften mit dem von Debray erhaltenen übereinstimme". Wenn nur das spec. Gewicht des von ihm als reines Beryllium angewandten Präparats bekannt wäre, würden wir vielleicht im Stande sein, schon daraus einige Schlüsse in Bezug auf die Reinheit desselben zu ziehen. Wir erinnern daran, dass Debray das spec. Gewicht seines Metalls zu 2.1 fand und dass unser Metall wieder das spec. Gewicht 1.9 oder, mit Berücksichtigung der durch die Analyse bestimmten Beimengungen, das berechnete spec. Gewicht von nur 1.64 hat.

Von seinem, der Zusammensetzung nach vollkommen unbekannten Präparate benutzte Hr. Reynolds nur 0.092 Gr. zur spec. Wärmebestimmung. Es ist dies jedenfalls eine zu kleine Quantität. Obschon wir unter den günstigsten Umständen mit dem empfindlichen Bunsen'schen Calorimeter und einem sehr feinen Scalenrohr arbeiteten, würde es uns doch sehr bedenklich erschienen sein, eine so geringe Menge zu der spec. Wärmebestimmung anzuwenden. Dass der Reynolds'sche Apparat, wie sinnreich er auch erdacht ist, dem Eiscalorimeter gleichkommen oder dasselbe sogar übertreffen könne, wird wohl schwerlich Jemand und gewiss nicht der Erfinder behaupten. Im Uebrigen haben wir gegen sein Instrument, sowie gegen die Methode im Ganzen, die wir im Gegentheil als eine sehr scharfsinnige anerkennen, nichts einzuwenden. Denn obgleich Schwankungen in der Temperatur der Umgebung einen ausserordentlichen Einfluss auf den Ausschlag des Instruments ausüben müssen und der Endpunkt des Experiments vielleicht schwierig zu unterscheiden ist, so wissen wir doch sehr wohl, dass ein geschickter Experimentator sich ausserhalb des Bereichs dieser Fehlerquellen zu stellen vermag.

Dass Hr. Reynolds nichts Näheres über sein thermisches Experiment mitgetheilt hat, können wir nur bedauern. Und doch sind auch Kleinigkeiten hier nicht ohne Einfluss. Wir wissen z. B. nicht, ob das Metall vor dem Erwärmen in eine Glashülle eingeschlossen

wurde oder nicht. Nach unserer Erfahrung ist nämlich das ziemlich fein zertheilte Beryllium, welches man nach der oben erwähnten Darstellungsart erhält, sehr hygroskopisch und hält, auch wenn es stundenlang bei 100° erhitzt wird, noch Wasser hartnäckig zurück. Bevor wir das Metall in die Glashülle vor der Lampe einschlossen, wurde es, um das Wasser vollständig auszutreiben, über freiem Feuer etwas erhitzt und der dabei beobachtete Gewichtsverlust betrug circa 3—4 Mgr. auf ungefähr 0.29 Gr. Substanz. Wenn man aber nur mit 0.092 Gr. arbeitet, so müsste auch eine sehr geringe Wassermenge, wenn sie in dem Präparate vorhanden ist, einen bemerkbaren Einfluss ausüben.

Nach diesen Einwendungen gegen den Versuch des Hrn. Reynolds wollen wir die Bemerkungen des Hrn. Lothar Meyer näher prüfen.

Was zunächst das Aequivalentgewicht des Berylliums anbetrifft, so sind wir vollkommen davon überzeugt, dass dasselbe richtig bestimmt ist. Früher waren wir allerdings der Meinung, dass eine Revision der vorhandenen Bestimmungen zur Aufklärung des wahren Atomgewichts dieses Grundstoffs nothwendig sei, nachdem wir aber die Arbeiten von v. Awdéew [1]) und Weeren [2]) geprüft haben, sind wir wieder davon zurückgekommen. Zwar dürfte, z. B. im Interesse des periodischen Gesetzes, die Vermuthung ziehmlich berechtigt sein, dass das Atomgewicht des Tellurs eher zu 125 statt 128 anzunehmen sei, weil auch der geschickteste Experimentator sich sogar in einigen Einheiten irren kann, wenn es gilt ein so hohes Atomgewicht wie das dem fraglichen Elemente zukommende festzustellen. Bei der Bestimmung des Aequivalentgewichts eines Grundstoffes, dessen Atom nur 9.2 oder 13.8 wiegt, scheint es uns dagegen durchaus unmöglich, einen Fehler von 2—3 Einheiten, wie die theoretischen Speculationen des Hrn. Lothar Meyer es erfordern, zu begehen. Im Uebrigen zeugen die in unserem vorigen Aufsatze mitgetheilten Analysen des Metalls, dass das von v. Awdéew und Weeren bestimmte Atomgewicht des Berylliums richtig ist; widrigenfalls müssten wir nämlich eine ganz andere und, falls die Vermuthung des Hrn. Lothar Meyer richtig wäre, weit grössere Quantität der gemischten Oxyde nach Lösung des Metalls in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen erhalten haben. Da er indessen eine Aequivalentbestimmung für wünschenswerth hält, und uns dazu auffordert, so erklären wir uns gern bereit, dieselbe auszuführen, obschon wir voraussehen, dass der einzige Gewinn unserer Arbeit darin bestehen wird, das Verhältniss des Metalls und des Sauerstoffs in der Beryllerde um eine oder vielleicht noch um eine zweite Decimale genauer, als vorher, festzustellen.

---

[1]) Pogg. Ann. 56. 101.
[2]) Ebendaselbst 92. 91.

In Betreff des ferner von Lothar Meyer hervorgehobenen Umstandes, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in der Beryllerde nach unserer spec. Wärmebestimmung derselben ausserordentlich gering oder = 2.47 wird, können wir demselben gar kein Gewicht beimessen. Theils wird nämlich die Atomwärme des Wasserstoffs in der Thonerde, wenn man von Neumann's Bestimmung ihrer Molekularwärme zu 20.3 ausgeht, beinahe gleich der aus unseren Versuchen hergeleiteten Zahl oder = 2.83, und, wenn man auch wie Hr. Lothar Meyer, nur die Regnault'sche Zahl 22.3 berücksichtigt, weicht die daraus berechnete Atomwärme des Sauerstoffs in der Thonerde oder 3.5 bedeutend von der aus den übrigen Sesquioxyden hergeleiteten Zahl oder etwa 4.6 ab; anderntheils wollen wir hier daran erinnern, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in den Sesquioxyden, welche, wie wir in unserer bald erscheinenden, ausführlichen Abhandlung zeigen, der Beryllerde am nächsten stehen, nämlich den Gadolinit- und Ceriterden, vollkommen unbekannt ist. Ohne Zweifel hat man bei den genannten Oxyden auch in diesem, wie in mehreren andern Fällen, die vollständige Analogie für die Beryllerde zu suchen und wir werden im nächsten Winter diese Lücke unseres Wissens auszufüllen versuchen. Im Uebrigen liefert sogar die Molekularwärme der Beryllerde einen vortrefflichen Beweis für die Formel $Be_2 O_3$ der Beryllerde. Wenn nämlich Be = 13.8 angenommen wird, so berechnet sich die Molecularwärme des Oxyds zu 18.7, die ziemlich genau mit der der Thonerde 20.3 (Neumann) oder 22.3 (Regnault) übereinstimmt. Falls man wieder Be = 9.2 setzt, so würde der Beryllerde, Be O, die Molekularwärme 6.2 zukommen, während dieser Werth für sämmtliche in dieser Hinsicht untersuchte Monoxyde etwa 10.0—11.0 beträgt.

In Bezug auf die von Hrn. Lothar Meyer ferner ausgesprochene Vermuthung, dass die Abweichung unserer Bestimmungen von den Reynolds'schen vielleicht durch die Annahme eines constanten Fehlers in unseren Versuchen erklärlich wäre, wollen wir nur an Folgendes erinnern. Bei unserer calorimetrischen Untersuchung der verschiedenen Berylliumproben war die Temperatur der Umgebung die überaus günstigste oder + 1—2° C. Der Ausschlag des Quecksilbers des Eiscalorimeters war vor wie nach den Versuchen völlig constant und jede Correction für den Scalengang fiel somit weg. Die Zuverlässigkeit unseres Apparats ist auch ausser jedem Zweifel. Durch Wägen des Quecksilberfadens des Scalenrohrs fanden wir nämlich beim Calibriren desselben, dass 1 Calorie 17.475 Scalentheilen gleich war, und die Versuche mit Wasser ergaben einen Werth, der von jenem nur um 0.1 Scalentheil oder Mm. verschieden ist, nämlich 17.372 Scalentheile. Ferner fanden wir die spec. Wärme der von uns zu Glashüllen benutzten Glasorte zu 0,1987, eine Zahl, die dem Regnault'schen

Werth beinahe gleich ist. Eine derartige Uebereinstimmung dürfte wohl auch den Zweifelhaftesten davon überzeugen, dass in den Angaben unsers Calorimeters kein constanter Fehler stecken kann. Als wir nachher die spec. Wärme von 0.2997 Grm. Metall, das, seiner Zusammensetzung nach durch die genaueste und zuverlässigste Analyse uns vollkommen bekannt war, bestimmten, erhielten wir einen Ausschlag von

1)	201.22	Scalentheilen
2)	202.73	-
im Mittel	201.98	-

oder 11.628 Calorien und die spec. Wärme des reinen Metalls wird danach zu 0.4129 berechnet. Wenn die spec. Wärme des reinen Berylliums = 0.642 statt 0.4129 wäre, würden wir dagegen einen Ausschlag von mehr als 300 Scalentheilen erhalten haben. Es wird uns wahrscheinlich Hr. Lothar Meyer nicht übel nehmen, dass wir unmöglich, wie er, eine Differenz, die mehr als $\frac{1}{2}$ des ganzen Werthes beträgt, durch die Annahme eines constanten Fehlers erklärlich finden können. In der That betrug die Fehlergrenze bei unserem Apparat höchstens 2 Scalentheile oder Millimeter.

Zwar haftet an unseren Bestimmungen ein constanter Fehler in der Meinung, dass alle Wärmebestimmungen mit dem Eiscalorimeter immer kleiner ausfallen, als die von Regnault u. A. nach der Mischungsmethode bestimmte spec. Wärme der verschiedenen Körper. Die Ursache davon aber ist bekanntlich, dass den Messungen nach der ersten Methode eine grössere Einheit (Calorie) zum Grunde liegt. Wir wissen also sehr wohl, dass, wenn einmal die spec. Wärme des Berylliums oder der Beryllerde nach der Mischungsmethode bestimmt wird, die Atomwärme und Molekularwärme desselben etwas grösser ausfallen muss.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, 15. April 1878.

---

230. P. T. Cleve: Ueber Frerichs' u. Smith's Untersuchung der Lanthan- und Didymsalze.

(Eingegangen am 29. April.)

In Liebig's Annalen [1]) haben die HH. Frerichs und Smith jüngst eine ausführliche Abhandlung über Lanthan- und Didymverbindungen veröffentlicht. Sie behaupten darin, mehrere früher von mir untersuchte Verbindungen mit ganz verschiedenem Resultate analysirt und ausserdem mehrere die Dreiwerthigkeit des Lanthans und Didyms beweisende Verbindungen nicht erhalten zu haben. Es ist

[1]) Bd. 191, Heft 3, 331—366.

meine Absicht, die Angaben dieser Herren einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und ich bin schon seit einiger Zeit damit beschäftigt. Aus den schon von mir, hinsichtlich ihrer Untersuchung, gemachten Erfahrungen darf ich den Schluss ziehen, dass mehrere der Angaben Frerichs und Smiths vollkommen unrichtig sind. Sehr auffallend ist es, dass ihre bei den Analysen gefundenen Werthe mit den aus unrichtigen Formeln berechneten Zahlen genau übereinstimmen.

Die Verfasser schreiben die Formeln der Chloroplatinate von Lanthan und Didym: $2RCl_3 . 3PtCl_4 + 24H_2O$. Ich habe früher für diese, übrigens nicht isomorphen Salze folgende Zusammensetzung gefunden:

$DiCl_3 . PtCl_4 + 11H_2O$ oder besser $Di_2Cl_6 . 2PtCl_4 + 21H_2O$
$LaCl_3 . PtCl_4 + 13H_2O$ oder besser $La_2Cl_6 . 2PtCl_4 + 27H_2O$

solche Chloroplatinate konnten Frerichs und Smith, wie sie behaupten, nicht darstellen. Meine Formel für das Lanthansalz ist jedoch von Marignac[1]) bestätigt worden und ausserdem hat Jolin ein ganz analoges Cerosalz dargestellt und analysirt. Die Richtigkeit meiner Formel ist also ausser jedem Zweifel; ich halte es aber für ganz wahrscheinlich, dass Frerichs' und Smith's angeblich normale Chloroplatinate $2RCl_3 . 3PtCl_4$ von Lanthan und Didym sich überhaupt darstellen lassen.

Für die Chloraurate des Lanthans und Didyms haben die Verfasser die Zusammensetzung $2RCl_3 : 3AuCl_3 + 21H_2O$ gefunden. Ein entsprechendes Didymsalz: $Di_2Cl_6 . 3AuCl_3 + 20(?)H_2O$ habe ich[2]) schon erhalten.

Die Niederschläge, welche Fluorwasserstoffsäure in den Lösungen der Lanthan- und Didymsalze erzeugt, sollen nach den Verf. saure Verbindungen $2RFl_3 . 3HFl$ sein. Diese Behauptung ist vollkommen unbegründet, sie sind in der That nach der Formel $R_2Fl_6 . H_2O$ zusammengesetzt.

Das braune Didymsuperoxyd soll nach Frerichs und Smith Di_4O_9 sein. Ich habe die Versuche der Verfasser wiederholt, konnte aber kein solches Oxyd darstellen. Das braune Oxyd verlor beim Glühen in Wasserstoffgas nur 0.98 pCt. Sauerstoff.

Die von den Verfassern beschriebenen Lanthan- und Didymhypochlorite können durchaus nicht derartige Verbindungen sein. Um dies darzuthun, ist wohl keine experimentelle Untersuchung nöthig; es genügt daran zu erinnern, dass die Verfasser selbst zugestanden haben, die Lösungen seien filtrirt und im Wasserbade eingedampft worden.

---

[1]) Arch. Sc. phys. nat. 50, 212.
[2]) Bull. soc. chim. XXI, 247.

Ebenso wenig dürfte es nöthig sein, durch experimentelle Untersuchung zu beweisen, dass die von den Verfassern beschriebenen Manganate und Permanganate des Lanthans und Didyms nur Gemenge von Mangansuperoxyd mit Lanthan- und Didymoxyd sein können.

Die basischen Sulfate, welche Ammoniak aus den Lanthan- und Didymsulfaten niederschlägt, haben nach Frerichs u. Smith die Zusammensetzung $2R_2(OH)_3 . 3SO_4$. Ich habe gefunden, dass diese basischen Salze R_2O_3 und SO_3 im Verhältniss 5 : 3 für Didym und 3 : 1 für Lanthan enthalten.

Die Verfasser schreiben das Didymsulfat $Di_2 3SO_4 + 9H_2O$; es ist zwar nicht unmöglich, dass ein solches Salz existirt, das gewöhnliche Salz aber enthält nur 8 Mol. Wasser.

Die selenigsauren Salze des Lanthans und Didyms sind nach Frerichs u. Smith $Di_2 . 3SeO_3 + 6H_2O$ und $La_2 3SeO_3 + 9H_2O$. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass man neutrale Selenite nach der von den Verfassern benutzten Methode gewinnen kann. Die Salze $Di_2 . 3SeO_3 . SeO_2 + 4H_2O$ und $La_2 . 3SeO_3 . SeO_2 + 5H_2O$ konnten die Verfasser, wie sie behaupten, nicht erhalten. Nilson [1]) hat indessen schon längst dasselbe Didymsalz aber mit $8H_2O$ sowie auch das Lanthansalz dargestellt und beschrieben.

Das Lanthanseleniat soll nach der Angabe Frerichs' u. Smith's in der Wärme mit 12 Mol. H_2O krystallisiren, und sie behaupten, dass sie in diesem Falle meine Angabe bestätigen können. Ich habe aber niemals ein Lanthanseleniat mit $12H_2O$ beschrieben. Das in der Wärme krystallisirende Salz enthält nur 6 Mol. Wasser.

Nach Frerichs u. Smith, haben die Niederschläge, welche Na_2HPO_4 in den Lösungen der Lanthan- und Didymsalze verursacht, die Zusammensetzung $R_2 . (HO_3PO)_3$. Dies ist wohl nicht möglich, da freie Phosphorsäure mit einem Didymsalz neutrales Phosphat giebt. Dasselbe gilt auch wahrscheinlich in Bezug auf die analog zusammengesetzten Arseniate. Die Angaben der Verfasser über die Pyrophosphate kann ich nicht bestätigen, und dass die Arsenite nach der Formel $R_2(AsHO_3)_3$ zusammengesetzt seien, ist fast unglaublich.

Dass Borax mit Lanthan- und Didymsalzen Dimetaborate $R_2(B_4O_7)_3$ hervorbringen würde, kann wohl ebenso wenig richtig sein. Ich habe nach der von Frerichs und Smith angeführten Methode ein Lanthansalz als einen weissen Niederschlag bekommen, welcher Kohlensäure absorbirte und, wenn man die Kohlensäure nicht berücksichtigt, der Formel

$$La_2 . O_{12} \begin{cases} B_3 \\ 3BO \end{cases} + nH_2O$$

entsprach.

[1]) Nov. Act. r. soc. scient. Upsal. Ser. III, 1875.

Das angebliche Lanthancyanid der Verfasser ist nur Lanthanyhdrat oder Lanthancarbonat. Der Niederschlag, welchen Cyankalium in einer Lösung von Lanthansulfat erzeugt, enthält kein Cyan, wie ich jüngst gefunden habe.

Das Angeführte dürfte wohl genügen, um die Art der chemischen Untersuchungen der HH. Frerichs u. Smith darzulegen. Die Bemerkungen, welche die HH. Verfasser gegen meine Beweisführung für die Dreiwerthigkeit des Lanthans und Didyms richten, will ich übergehen.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, April 1878.

231. Hermann W. Vogel: Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspektra eines und desselben Stoffs.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In meiner Abhandlung (No. 6, p. 622 dieser Berichte) wies ich an mehreren Beispielen nach, dass ein und derselbe Körper unter verschiedenen Umständen Absorptionsspektra von total verschiedenem Charakter zu liefern vermag. Weitere Untersuchungen über denselben Gegenstand haben mir gezeigt, dass diese Eigenthümlichkeit eine fast allgemeine Eigenschaft aller absorbirenden festen und gelösten Körper ist, der organischen sowohl, als auch der unorganischen und dass diejenigen Körper, welche im festen Zustande dasselbe Spektrum geben wie imgelösten, zu den Ausnahmen gehören.

Bisher hat man fast allgemein unter dem Absorptionsspektrum eines Salzes oder eines Farbstoffs das Spektrum der Lösung desselben verstanden und oft ohne Weiteres angenommen, dass dasselbe mit dem Spektrum des festen Körpers identisch sei, obgleich Beispiele vom Gegentheil (ich weise nur hier auf Morton und Bolten's Untersuchungen über die Uransalze hin) bekannt waren. Nachfolgende Untersuchungen dürften zeigen, dass jene Annahme nicht mehr haltbar ist.

Zur Prüfung der Absorptionsspektra fester Salze und Farbstoffe benutzte ich dünne Schichten derselben, die ich durch Eindunsten einer Lösung des Körpers auf Glasplatten oder Uhrgläser herzustellen suchte. Es gelingt nach einigen Proben leicht, hinreichend durchsichtige Anflüge von einigen Millimetern Breite zu erhalten, die ich mit meinem Universalspektroskop (diese Berichte X, p. 1428) prüfte. Natürlich stellt sich das Spektrum je nach der Dicke der Schicht verschieden heraus. Es ist aber leicht, auf demselben Glase dichte und dünne Stellen neben einander zu erhalten. Zur Prüfung sehr schmaler Portionen des Anflugs, die den Spalt meines Instruments nicht mehr hinreichend deckten, benutzte ich das Mikrospektroskop von Zeiss in Jena, indem ich das Object mit diffusen Himmels- oder Sonnenlicht

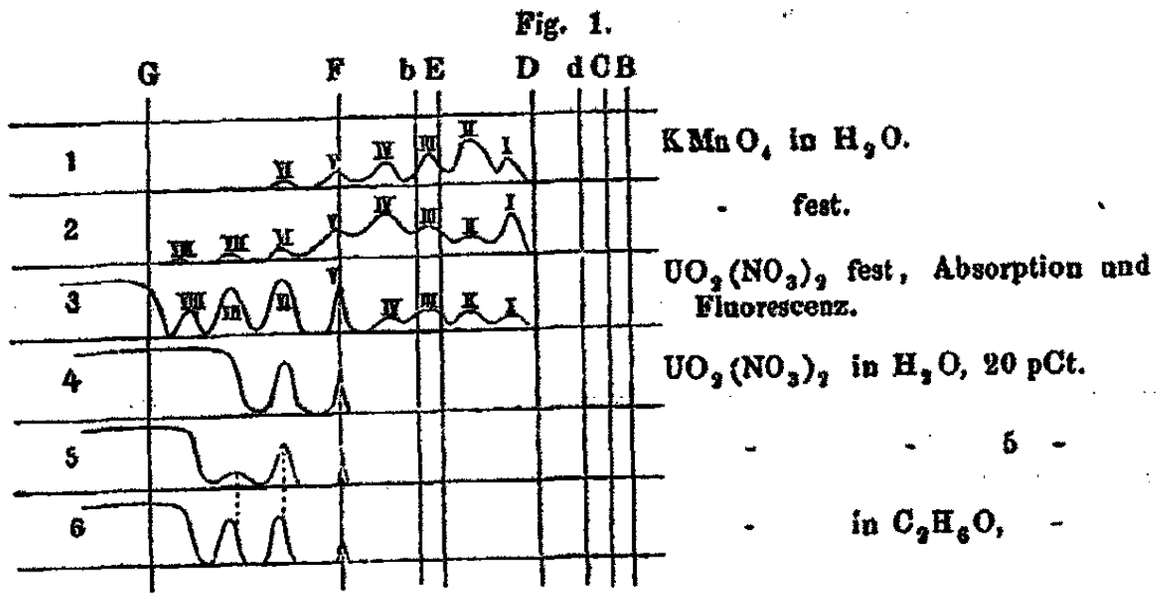
beleuchtete. Das Instrument erlaubt die Vergleichung zweier Spektren und die Bestimmung der Wellenlänge. Es erheischt aber bei Proben an festen Körpern einige Vorsicht mit Rücksicht darauf, dass das Licht von allen Seiten einfällt, so dass man zuweilen neben dem Absorptionsspektrum auch noch das Spektrum der Oberflächenfarbe und das Fluorescenzspektrum des Körpers sieht. Durch vergleichende Beobachtung im durchgehenden und reflectirten Licht, so wie im Lampenlicht wurden daraus entspringende Täuschungen vermieden.

I. Spektra unorganischer Körper.

Uebermangansaures Kali giebt bekanntlich in hinreichend verdünnter Lösung ein Absorptionsspektrum mit fünf sehr deutlichen verwaschenen Streifen zwischen *D* und *F* und zwei undeutlichen jenseits *F* (s. Figur 1, Curve 1, in welcher der eine Streifen auf $F\frac{1}{2}g$ fehlt). Die eingedunstete Lösung liefert einen bläulichen, in dicken Lagen schönen rothen Anflug. Letzterer gab dieselben Streifen wie die Lösung in genau derselben Lage. Vergleicht man aber mittelst Vergleichungsprisma das Spektrum des festen Stoffs mit dem einer gleich stark gefärbten Lösung, so beobachtet man, dass der Charakter des Spektrums des festen Stoffs ein erheblich anderer ist, als der des gelösten.

In dem Lösungsspektrum ist der zweite Streif von *D* ab der intensivste, in dem andern Spektrum der erste (s. Curve 2) neben *D* gelegene; ihm folgt in Intensität der vierte Streif, dann der fünfte. Der zweite Streif, der im Lösungsspektrum der stärkste ist, erscheint in dem Spektrum des festen Stoffs als der schwächste. Der Zwischenraum zwischen den fünf Streifen erscheint in dem Lösungsspektrum

Fig. 1.



klarer als in dem andern, die Streifen im Blauen, zu deren Erkennung Sonnenlicht nöthig ist, dagegen schwächer. Die Curven 1 und 2, Fig. 1 drücken die Charakter-Unterschiede der beiden Spektra hinreichend deutlich aus.

Urannitrat ($UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$) giebt im festen und gelösten Zustande Spektra, die bereits sehr gründlich untersucht und beschrieben worden sind, namentlich von Morton und Bolton, die auch auf die auffallenden Unterschiede der Spektra verschiedener chemisch sehr nahe stehenden Uranverbindungen aufmerksam machten (Chemical News 28, p. 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268). Sie beobachteten zahlreiche Absorptionsstreifen im Blau und Violett, die beim Arbeiten im diffusen Tageslichte oder in der schwächeren Wintersonne nur theilweise sichtbar sind.

In concentrirter Lösung (20 pCt.) giebt Urannitrat im diffusen Licht in Schichten von 2 Centim. Dicke einen schmalen Streif auf der Sonnenlinie F und einen zweiten im Blau bei $F\frac{1}{4}g$ (s. Curve 4, Fig. 1) in verdünnten Lösungeen (5 pCt.) tritt noch ein zweiter schwächerer Streif auf $F\frac{1}{2}g$ auf (Curve 5).

In Alkohol gelöst ist die Reaction des Salzes zwar ähnlich, aber dennoch von der der wässerigen Lösung bestimmt verschieden in Bezug auf Lage und Charakter der Streifen. Der Streif auf F ist bei der alkoholischen Lösung von gleichem Gehalt viel schwächer, der dritte Streif dagegen viel stärker als bei der wässerigen Lösung (s. Curve 5 und 6). Der Streif auf F hat bei beiden Lösungen dieselbe Lage, die beiden anderen Streifen sind dagegen in der alkoholischen Lösung merklich nach Violett hin verschoben. (Nach Kundt's Angabe sollte man in der stärker brechenden Flüssigkeit das Gegentheil erwarten.)

In dem Spektrum des festen Salzes erkennt man leicht noch den vierten Streif bei G (Curve 3), ausserdem zeigt sich das Fluorescenzspektrum durch die bekannten hellen Streifen im Grün; dieselben ziehen jedoch die Aufmerksamkeit viel weniger auf sich als die dunklen Zwischenräume I, II, III, IV, Curve 3, so dass man Absorptionsstreifen im Grün vor sich zu haben glaubt. Hagenbach (Poggendorff's Annalen 156, S. 396) und Morton und Bolton (a. a. O.) haben bereits dieses Spektrum im Detail beschrieben.

Die Wellenlängen der Streifen ergaben sich in Milliontel Millimeter V = 486 (Mitte), VI = 425—465, VII = 460—450, VIII 440 (Mitte).

Merkwürdig ist, dass die Lage dieser Streifen mit der Lage der im Blau befindlichen Streifen des übermangansauren Kalis (vergl. Curve 2 und 3) übereinstimmt. (Diese Uebereinstimmung erstreckt sich auch auf die dunklen Zwischenräume des Fluorescenzspektrums und der entsprechenden Manganstreifen I, II, III, IV.)

Es ist dies ein Beispiel des charakteristischen Unterschiedes zwischen den Absorptionsspektren fester und flüssiger Stoffe und den Absorptionsspektren glühender Dämpfe der Elemente. Bei letzteren haben die Absorptionsspektrallinien eine fest bestimmte Lage, die für

jeden Körper eine andere ist. Die Lage ist charakteristisch für den glühenden Stoff. Bei den Absorptionsspektren kalter flüssiger und fester Körper zeigen die Absorptionsstreifen verschiedener Körper oft genau dieselbe Lage und letztere kann daher nicht als charakteristisch für den absorbirender Körper gelten.

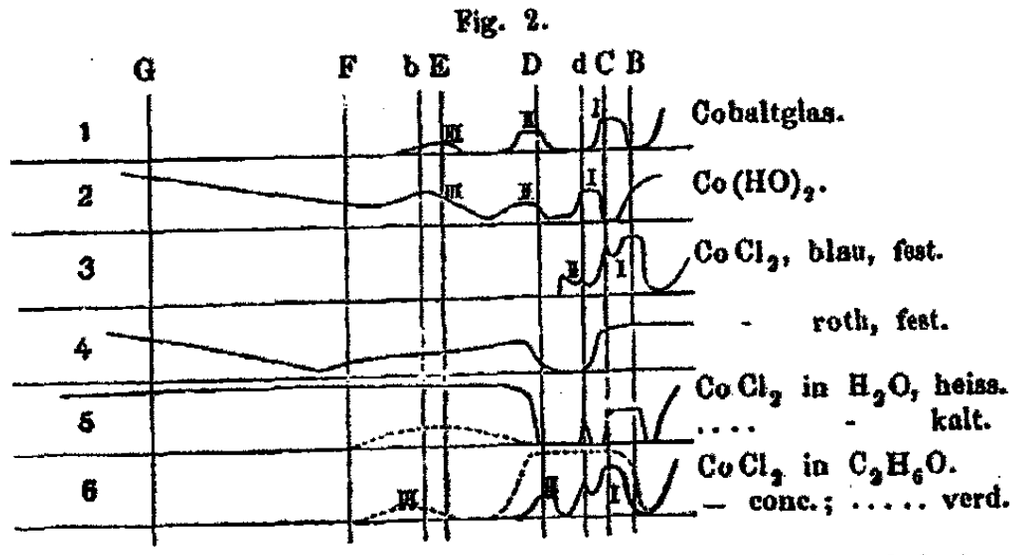
Ein anderer sehr bestimmter Unterschied fester, flüssiger und gasförmiger Körper scheint mir darin zu liegen, dass, soweit die Erfahrung reicht, die Absorptionsbanden der letzteren durch hinreichende Dispersion sich in Linien auflösen, die Absorptionsbanden der ersteren nicht.

Cobaltverbindungen bieten durch die Mannigfaltigkeit ihrer Spektralerscheinungen ein besonderes Interesse dar. Von ihren Spektren ist das des Cobaltglases am bekanntesten. In dicker Schicht lässt dasselbe nur Blau durch, in dünnerer zeigt sich ein Schatten im Grün (III, Fig. 2, Curve 1) und eine Absorption des Roth und Gelb; in noch dünnerer erkennt man drei Streifen I, II, III.

Ich machte bereits vor 3 Jahren die Beobachtung, dass diese Streifen auch in dem frischen Cobalthydrat sichtbar sind, wenn man dasselbe in verdünnter Lösung mit Kali fällt und, in der Flüssigkeit suspendirt, mit dem Spektroskop betrachtet (s. diese Ber. VIII, 1533).

Der dritte Streif ist nur undeutlich und nur in den ersten Momenten der Fällung erkennbar, die stärkeren Streifen I und II aber desto besser und erst mit der höheren Oxydation des Cobalthydrats trübt sich die Erscheinung. Bei genauerer Vergleichung erkannte ich, dass der Streifen I im Cobalthydrat nicht dieselbe Lage hat, wie der

Fig. 2.



Streifen I des Cobaltglases, er ist entsprechend dem Kundt'schen Gesetze, etwas nach Blau hin verschoben (s. Curve 2, Fig. 2). Die Streifen II und III stimmen dagegen in ihrer Lage mit den Streifen II und III des Cobaltglases überein. Der Zwischenraum zwischen den Streifen erscheint jedoch beim Cobalthydrat verwaschener als beim Cobaltglase.

Die Uebereinstimmung der Spektren zweier Körper, wie Cobaltglas und Cobalthydrat, die ausser den Cobalt und Sauerstoffgehalt

weder in ihren physikalischen noch in ihren chemischen Eigenschaften etwas gemein haben, ist jedenfalls merkwürdig genug, um so merkwürdiger, als wie ich gleich zeigen werde, schon ein Unterschied im Wassergehalt hinreicht, das Spektrum einer Cobaltverbindung, nämlich des Cobaltchlorürs $CoCl_2$, total zu ändern.

Cobaltchlorür zeigt bekanntlich bei verschiedenem Wassergehalt ganz verschiedene Färbungen und dem entspricht auch die verschiedene Spektralreaction. Die rosenrothe wasserhaltige Cobaltchlorürlösung zeigt nur einen breiten Schatten im Grün zwischen *F* und *D* der Fig. 2 in der punktirten Curve 5 dargestellt ist. Bei stärkerem Gehalt an Cobaltchlorür erfolgt eine einseitige Auslöschung des Violett, Blau und Grün, so dass nur der Raum von *D* ab rechts durchsichtig bleibt. Das feste rothe Cobaltchlorür absorbirt ausserdem einen Theil des Roth (s. Fig. 2, Curve 4).

Beim Abdampfen bis nahe zur Trockniss wird die concentrirte Lösung schön blau; damit verschwindet die Absorption des Blau und Grün völlig und dafür treten zwei ausgezeichnete Streifen im Roth und Rothgelb auf (Curve 3), die am besten mit Sonnenlicht oder kräftigem Lampenlicht beobachtet werden können. Der eine erstreckt sich von $a\frac{1}{2}B$ bis $C\frac{1}{10}D$, der andere von d—$d\frac{1}{2}D$ [1]). Der letztere zeigt im kräftigem Licht scharfe Ränder und ein durchsichtigeres Mittelfeld. Von einem dritten Streifen konnte ich nichts entdecken. Im völlig festem Zustande gelang es mir nicht, das Salz zu untersuchen, da es sich sehr rasch wieder roth färbte. Bekanntlich giebt eine conc. Lösung des rosenrothen Salzes beim Erhitzen ebenfalls Streifen im Roth. Das Spektrum einer solchen Lösung habe ich in Curve 5 dargestellt. Man erkennt sofort den Streifen I des blauen Cobaltchlorürs (Curve 3) wieder, der Streifen II ist aber auf eine schmale mit *d* zusammenfallende Linie zusammengeschrumpft, daneben zeigt sich einevon dem rosenrothen Salz herrührende Auslöschung der linken Seite des Spektrums bis zum Gelb.

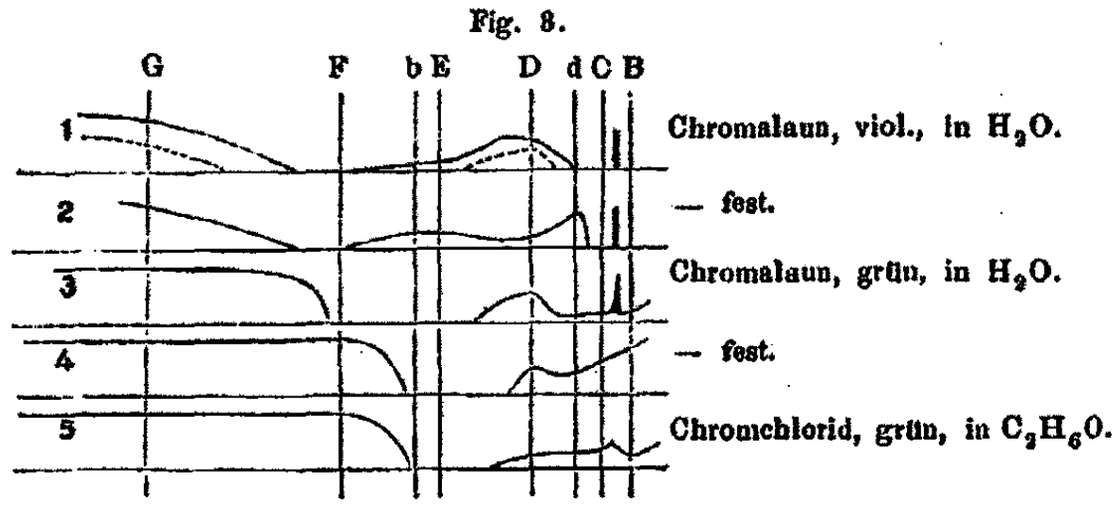
In absolutem Alkohol löst sich das Cobaltchlorür mit schön blauer Farbe auf und zeigt dann im concentrirten Zustande das punktirte Spektrum (Curve 6). Der Streif III erinnert an den entsprechenden des Cobaltglases (Curve 1), er verschwindet aber beim Verdünnen und dann erscheinen zwei Streifen, von denen einer auf *D* dem zweiten gleich gelegenen Streif des Cobaltglases entspricht, der andere jedoch trotz gleicher Lage eine grössere Ausdehnung nach links und eine stärkere linienartige Verdunklung auf der *d*-Linie zeigt als der Streif I, Curve 1. Vergleicht man das Spektrum des blauen Cobaltchlorürs in Alkohol mit dem Spektrum des wasserfeuchten blauen

[1]) Die Linie *d*, die ich hier zur Orientirung benutzte, ist eine leicht kenntliche atmosphärische, zwischen *C* und *D*, ihre Wellenlänge beträgt 630.5.

Cobaltchlorürs (Curve 3), so erkennt man zwar eine Analogie der Streifen I und II, bemerkt aber, dass dieselben entgegen Kundt's Gesetz in der wässerigen Lösung mehr nach Roth hin verschoben sind als in der alkoholischen. Jedenfalls bietet das Cobalt in seinen verschiedenen der gleichen Sättigungsstufe angehörigen Verbindungen eins der merkwürdigsten Beispiele einer „Wandlung der Spektren".

Chromoxydverbindungen. Von den Chromidverbindungen ist das Spektrum des violetten Chromalauns in wässeriger Lösung am bekanntesten, es zeigt in gewisser Concentration (10 pCt.) einen breiten Absorptionsschatten auf *D* und eine Auslöschung des Blau (Curve 1, Fig. 3), ausserdem ist ein feiner Streif sichtbar zwischen *B* und *C*, den ich zuerst 1875 beobachtete. Das violette Chromchlorid absorbirt in Lösung ähnlich, nur viel kräftiger als Chromalaun, so dass selbst in Lösungen von 1 pCt. Chromchlorid der Absorptionsstreif auf *D* bei 1.5 Centim. Dicke noch deutlich zu erkennen ist, während Chromalaun solchen bei gleicher Concentration erst bei 2.5 Centim. Dicke zeigt. Die Absorption der grünen Chromidsalze in wässeriger Lösung ist von der der violetten nicht wesentlich verschieden, sie unterscheidet sich nur dadurch, dass erstere das Roth theilweise verschlucken (siehe Curve 3 und diese Berichte VIII, 1533).

Fig. 3.



Ganz anders verhält sich fester Chromalaun. Derselbe zeigt einen kräftig mit Wellenlänge 640 einsetzenden Absorptionsstreif, der nach *D* hin abnimmt (Fig. 3, Curve 2). Dann tritt eine Absorption des Raumes zwischen *F* und *D* ein. Das Blau wird in gleicher Weise absorbirt wie in der Lösung [1]), dagegen weicht das Spektrum des festen grünen Chromalauns sehr erheblich von dem Spektrum des festen violetten ab. Das Blau und Blaugrün und Roth werden stärker absorbirt, von dem Absorptionsstreif auf *d* ist nichts kennbar (vgl. Curve 2 und 4). Während Chromchlorid in Wasser gelöst dasselbe Spektrum zeigt, wie Lösung von Chromalaun, verhält

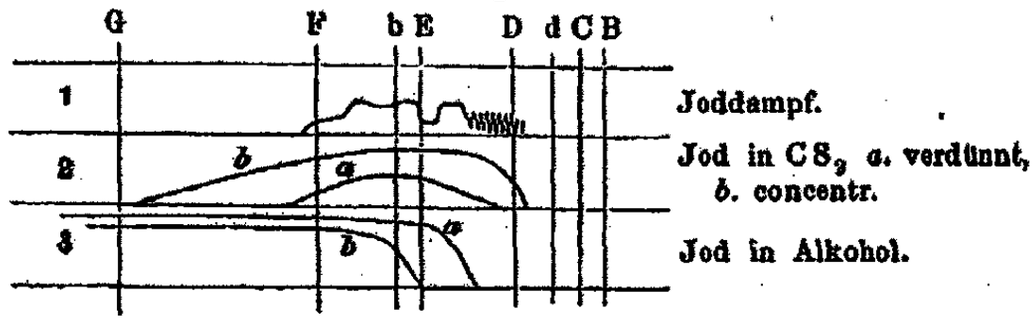
[1]) Den feinen Streifen zwischen *C* und *B* konnte ich nur unsicher in den festen Chromalaun wahrnehmen.

sich die Lösung des Chromchlorids in Alkohol anders. Von dem verwaschenen Streif auf *D* bemerkt man nichts, dafür aber eine allmälig ansteigende einseitige Absorption der blauen Seite und der rothen Seite des Spektrums (s. Curve 5). Boraxglas mit Chromoxyd gefärbt absorbirt sehr ähnlich wie Chromchlorid in Alkohol.

Kupfervitriol ist eine der wenigen Substanzen, die in fester Form wie in Lösung dasselbe Absorptionsspektrum zeigen. Er löscht das Roth bis Wellenlänge 620 stark aus, dann nimmt die Absorption rasch ab und endigt im Gelbgrün. Grün, Hellblau und Dunkelblau gehen ungeschwächt hindurch, das Violett wird aber wieder theilweise absorbirt. Besondere Absorptionsstreifen zeigen sich nicht.

Jod ist einer der wenigen Körper, die die Untersuchung ihres Absorptionsspektrums in fester, gelöster und gasiger Form gestatten. Gewöhnlich versteht man unter Absorptionsspektrum des Jod das des violetten Joddampfs, das schon Brewster beobachtet hat. Dasselbe zeigt bekanntlich bei gewisser Dicke eine grosse Zahl von feinen Linien, die sich vom Roth bis zum Violett erstrecken und bei grösserer Dicke der Schicht zu intensiven Banden zusammenwachsen. Bei Abkühlung verschwinden die Linien im Blau und Roth und es zeigt sich dann auf kurze Zeit ein Spektrum von der Curve 1, Fig. 4 ein annäherndes Bild liefert und dessen Banden beim weiteren Abkühlen sich in feine Linien auflösen.

Fig. 4.



Ganz anders erscheint das Jod in Lösung. Die Lösung in CS_2 zeigt noch die violette Farbe des Joddampfs, aber statt der zahlreichen Linien und Banden bemerkt man einen homogenen Schatten (Fig. 4, Curve 1), in concentrirte Lösungen zwischen *G* und *D*, in verdünnten zwischen *D* und *F*, der in Bezug auf seine Lage dem Streifensystem des Joddampfs bei gewisser Dicke (s. Curve 1) entspricht, ohne jedoch selbst bei Anwendung mehrerer Prismen eine Spur von Streifen oder Banden zu zeigen.

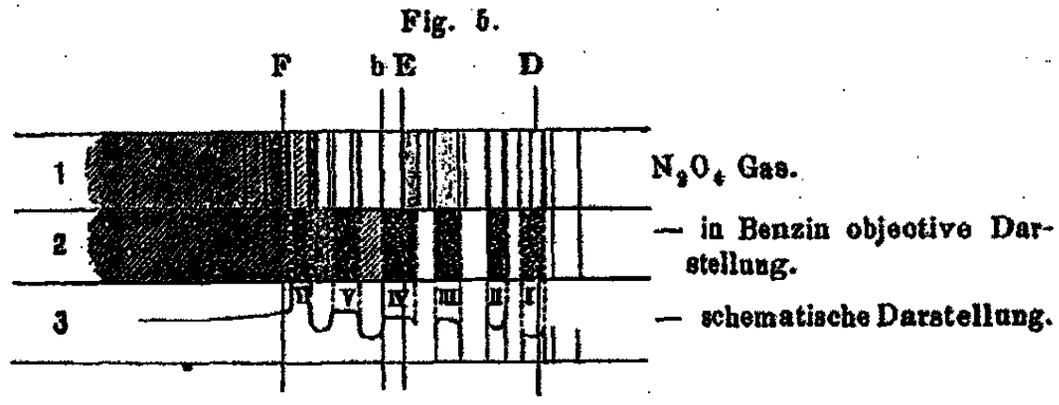
Ganz anders absorbirt die gelbgefärbte alkoholische Lösung des Jods. Bei dieser tritt nur eine Absorption der blauen Seite des Spektrums ein, die sich je nach der Concentration mehr oder weniger weit nach Roth erstreckt (s. Curve 3).

Festes Jod in Blättchen zeigt in der Durchsicht nur eine graue Farbe und eine theilweise Auslöschung aller Strahlen des Spektrums.

Das schöne Spektrum des Joddampfes erkennt man weder beim festen noch beim flüssigen Aggregat-Zustande wieder.

Untersalpetersäure N_2O_4 zeigt als Gas das bekannte ausgezeichnete Linienspektrum. Das Spektrum der flüssigen Untersalpetersäure beschreibt Kundt als matt schwarze Banden, die in der Lage mit den Absorptionsstreifen des Dampfes übereinstimmen (Poggend. Ann. 141, 157). Gernez bestätigt solches und giebt an, dass N_2O_4 gelöst in Benzin und CS_2 sich ähnlich verhalten (Compt. rend. 1874, 468). In der That erhielt ich beim Schütteln von rother rauchender Salpetersäure mit Benzin eine gelb gefärbte Lösung des N_2O_4, die Banden zeigte, die in der Lage mit gewissen Liniengruppen des N_2O_4-Gases übereinstimmten, aber im Charakter erheblich davon abwichen. Zunächst zeigte die Lösung trotz der starken Färbung eine viel schwächere Absorption des Grün und Gelb, als eine nur dünne, schwach gefärbte Schicht des Gases.

Fig. 5.



Statt der starken oder feinen Linien, aus welchen das Gasspektrum besteht, erblickt man in dem Spektrum der Lösung breite Streifen, mit nur schwachen Andeutungen von Linien, so dass man nur die Linien im Roth deutlich in der Lösung wieder erkennt. Fig. 5 stellt in der ersten Horizontale das objective Bild des Gasspektrums dar, in der zweiten das des Lösungsspektrums. Die schiefen Schraffirungen drücken continuirliche Absorption aus, die dritte Horizontale zeigt das zweite Spektrum in schematischer Darstellung.

Hier tritt trotz der Uebereinstimmung der Lage der Unterschied im Charakter des Spektrums der gasförmigen und gelösten Substanz deutlich genug hervor.

Die Schwingungen der Gasmoleküle, welche in dem Gase frei vor sich gehen und Wellen von fest bestimmter Länge bilden, erscheint in der Lösung verworren und durch Zwischentöne gestört.

Nach Kundt sollte man in der stark brechenden Lösung eine Verschiebung der Banden nach Roth hin erwarten, eine solche tritt aber nicht ein.

(Schluss folgt.)

232. Ira Remsen: Bemerkung zu der Abhandlung: „Ueber das Chlorcymol aus Thymol und damit in naher Verbindung stehende Körper."

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer unter obigem Titel im 4. Hefte dieser Berichte (1878) veröffentlichten Abhandlung erhebt Herr v. Gerichten einen Einwand gegen den Gedankengang der die Unterlage einer Untersuchung bildet, welche gegenwärtig von Hrn. H. N. Morse und mir ausgeführt wird. Ich möchte mir nun erlauben Hrn. v. Gerichten auf einen wesentlicher Fehler in seiner eigenen Argumention aufmerksam zu machen.

Wir haben ein Bromatom in p-Aethyltoluol eingeführt und durch Oxydation des Produktes die bekannte Bromparatoluylsäure erhalten. Daraus zogen wir den Schluss, dass das Bromatom einen beschützenden Einfluss auf eine Methylgruppe in dem Körper ausübt. Wir liessen aber die Frage noch offen, ob das Methyl, welches offenbar geschützt wurde, das in der Verbindung ursprüngliche vorhandene, oder eines aus dem Aethyl entstanden war, indem wir sagten S. 227: „die CH_3 könnte in COOH, und die Gruppe C_2H_5 durch die zersetzende Wirkung des Oxydationsgemisches in CH_3 verwandelt worden.... Durch Oxydation des Bromparadiäthylbenzols können wir leicht Aufschluss über diesen Punkt erreichen u. s. w.". Herr v. Gerichten aber bestreitet unseren Beweis, dass durch die Gegenwart eines Bromatoms das Methyl beschützt wird, indem er sagt: „denn im p-Aethylmethylbenzol, wie im Cymol, wird ja auch der kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffrest zuerst carboxylirt ohne dass irgend ein negatives Atom das Methyl vor gleichzeitiger Oxydation bewahrt."

Den Unterschied in den zwei Fällen sieht man aber gleich. Wenn man Cymol oder Aethyltoluol der fortgesetzten Einwirkung des Chromsäuregemisches unterwirft, so werden sie leicht in Terephtalsäure verwandelt. Ist aber ein negatives Atom in dem Molekül vorhanden, so bleibt ein Kohlenwasserstoffrest, gewöhnlich Methyl, unverändert, selbst wenn man lange Zeit mit einem Ueberschuss des Chromsäuregemisches kocht. Das ist ein unzweideutiger Beweis der Thatsache, dass das negative Atom einen Theil des Moleküls schützt.

Durch unseren Versuch wollten wir durchaus nicht den Beweis für die Richtigkeit des von mir aufgestellten Satzes liefern. Beweise dafür, wenn auch keine absoluten, sind durch andere Versuche. welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt, geliefert worden; und die Resultate, welche v. Gerichten bei seiner Untersuchung erhalten hat, sind ganz genau diejenigen, welche durch Anwendung des in dem Satze begriffenen Princips vorausgesagt wurden. Der fragliche Versuch

stützte sich auf andere vorausgegangene, und war eine Anwendung des betreffenden Princips zur Feststellung der Structur einiger Verbindungen.

Baltimore, Ver. Staat., den 10. April 1878.

---

233. C. Engler: Ueber schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzophenons.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Umwandlung des Benzophenons in schwefelhaltige Derivate liegen bis jetzt nur wenig Versuche vor, obgleich zu erwarten ist, dass bei der relativen Indifferenz der an den CO-Kern angelagerten Phenylcomplexe Verbindungen einfacher Constitution sich bilden, die einen Rückschluss auf die complicirter zusammengesetzten, in ihrer Structur zum Theil noch nicht hinreichend bekannten Thialdehyde gestalten. Arno Behr[1]) war der erste, der durch Einwirkung von Schwefelkalium auf Benzophenonchlorid ein Thio-Benzophenon darstellte, im Uebrigen liegen meines Wissens nur der Versuch von H. Klinger[2]) vor, durch welchen constatirt wurde, dass Schwefelwasserstoff auf Benzophenon gar nicht oder nur wenig einwirkt.

1) Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzophenon. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, leitet in das Gemisch Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt in verschlossener Flasche am lauwarmen Ort stehen, so bemerkt man schon nach einigen Tagen die Ausscheidung feiner Nadeln, die sich mit der Zeit noch zusehends vermehren. Zur Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit von 8 zu 8 Tagen mit Schwefelwasserstoff von Neuem gesättigt, worauf nach ca. 6 Wochen die Reaction an ihrem Ende angelangt zu sein scheint. Zur Abscheidung von Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff und Alkohol wird die ganze Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, die sich abscheidende, weisse, krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die gebildete Verbindung scheidet sich beim Erkalten in fast schneeweissen, feinen Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 151° zeigen. Bei der Elementaranalyse wurde gefunden: 78.20; 78.30; 78.06 pCt. C, 5.41; 5.48; 5.89 pCt. H, der S, nach Carius bestimmt, ergab 16.52 und 15.98 pCt.

---

[1]) Diese Berichte V, 970.
[2]) Ibid. IX, 1896.

Ohne Zweifel liegt hier die gleiche Substanz vor, die schon Arno Behr durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von KSH auf Benzophenonchlorid erhalten hat; ausser im Schmelzpunkt, den Behr zu 152—153° angiebt, stimmen die beiden Substanzen in allen Eigenschaften miteinander überein. Auf Grund des reactiven Verhaltens jedoch ist anzunehmen, dass dieser Körper nicht wie Arno Behr muthmasset, das Sulfid des Benzophenons $C_6H_5 . CS . C_6H_5$ ist, vielmehr als ein pinakonartiger Körper

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\underset{S}{\|}}{C}H . C_6H_5 \\ C_6H_5 . CH . C_6H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . CSH . C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CSH . C_6H_5 \end{array}$$

betrachtet werden muss, welcher 78.39 C, 5.53 H und 16.08 S enthält. Die Verbindung $C_6H_5 . CS . C_6H_5$ verlangt 78.79 C, 5.05 H und 16.16 S, während Arno Behr 77,90 C, 5.61 H und 17.09 S fand. Obgleich diese Zahlen im Allgemeinen mehr für die von mir vorgeschlagene Formel sprechen, bieten sie bei der so nahe kommenden Zusammensetzung der beiden Körper doch nicht genügend Sicherheit einen Ausschlag für die eine oder die andere Zusammensetzung zu geben, wesshalb ich zur Begründung meiner Auffassung auf die weiter unten zu beschreibenden anderen Bildungsweisen sowie das reactive Verhalten dieser Verbindung aufmerksam mache. Die Entstehung derselben aus Benzophenon mit Schwefelammonium resp. Schwefelwasserstoff erklärt sich durch die beiden Reactionen:

$$C_6H_5 . CO . . C_6H_5 + H_2S = C_6H_5 . CS . C_6H_5 + H_2O$$
$$2(C_6H_5 . CS . C_6H_5) + H_2S = (C_6H_5)_2CH . S . CH(C_6H_5)_2 + S.$$

Immerhin ist auch möglich, dass zuerst die Reduction des Benzophenons zu Pinakon durch H_2S und nun erst der Eintritt des Schwefels erfolgt. — Dafür, dass die Verbindung nicht das Mercaptan $(C_6H_5)_2CH . SH$ ist, spricht der Umstand, dass sie weder eine Metallverbindung liefert, noch auch bei Oxydation eine Sulfosäure giebt. Wenig wahrscheinlich ist mir aus demselben Grund, auch wegen eine weiter unten beschriebene Reaction, die Formel

$$(C_6H_5)_2 . C(SH) . C(SH) . (C_6H_5)_2.$$

2) Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Benzophenonchlorid. Zum Vergleich der von mir erhaltenen Schwefelverbindung mit der von Arno Behr dargestellten, wurde Benzophenonchlorid tropfenweise in eine gesättigte alkoholische Lösung von KSH eingetragen, die breiige Masse nach 24 Stunden filtrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol aus Aether umkrystallisirt. Sie wurde dabei in grossen, spiessigen Krystallen erhalten, die ebenso wie die aus Benzophenon mit NH_4SH dargestellten, den Schmelzpunkt 151° zeigten. Die beiden Körper müssen als identisch betrachtet werden und erklärt sich die Bildung

der pinakonartigen Verbindung bei der von Behr angegebenen Methode durch die beiden Reactionen:

$C_6H_5 . CCl_2 . C_6H_5 + 2KSH = C_6H_5 . CS . C_6H_5 + 2KCl + H_2S$

$2(C_6H_5 . CS . C_6H_5) + H_2S = (C_6H_5)_2 . CH . S_2 . CH(C_6H_5)_2 + S.$

Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Produktes der Einwirkung von KSH auf Benzophenonchlorid erhalten wurden, gaben beim Verdunsten eine braune, schmierige Masse, die jedoch nach 14tägigem Stehen fest geworden war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether gelang es, aus dieser Masse eine ziemliche Menge kleiner, weisser Krystallnädelchen abzuscheiden, die den Schmelzpunkt 146.5° zeigten. Da ich vermuthete, es läge hier die weiter oben beschriebene Schwefelverbindung nur in noch etwas unreinem Zustand vor, wurde wiederholt umkrystallisirt, ohne dass jedoch eine Aenderung des Schmelzpunktes eingetreten wäre. Die Analyse der Verbindung ergab C = 78.85 und 78.06; H = 5.22 und 5.89; S = 16.49 und 15.95. Diesen Resultaten nach ist es möglich, dass die Verbindung als das eigentliche Thiobenzophenon $C_6H_5 . CS . C_6H_5$ zu betrachten ist, welches 78.79 C; 5.05 H; 16.16 S verlangt.

In reactiver Beziehung unterscheidet sich der bei 146.5° schmelzende Körper von demjenigen mit dem Schmelzpunkt 151° insbesondere durch sein Verhalten in alkoholischer Lösung gegen molekulares Kupfer. Während letzterer, wie noch genauer gezeigt werden soll, dabei leicht Tetraphenyläther liefert, wirkt unter gleichen Umständen Kupfer auf den ersteren gar nicht ein.

Um einen weiteren Beleg dafür beizubringen, dass der bei 146.5° schmelzende Körper in der That das eigentliche Thiobenzophenon ist, wurde Benzophenonchlorid auf eine alkoholische Lösung von K_2S, erhalten durch Glühen von schwefelsauren Kali mit Kohle und Auslaugen mit absolutem Alkohol, zur Einwirkung gebracht. Hier war also die Möglichkeit der Bildung des Pinakons sowohl, als auch eines Sulfhydrates ausgeschlossen, die Reaction konnte nicht gut anders als nach der Gleichung

$C_6H_5 . CCl_2 . C_6H_5 + K_2S = C_6H_5 . CS . C_6H_5 + 2KCl$

verlaufen. In der That zeigte sich starke Einwirkung; die Flüssigkeit, zuletzt auf dem Wasserbade erwärmt, schied reichlich Chlorkalium ab und ergab beim Eingiessen in viel Wasser eine bräunlichgelbe Masse, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol wieder ganz das gleiche bei 146.5° schmelzende Schwefelketon erhalten wurde. Die Analyse ergab: C = 77.92 und 78.60; H = 5.28 und 5.04; S = 16.39 und 16.48.

Demnach dürfte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass der von Arno Behr beschriebene, von mir aus Benzophenon mit NH_4SH erhaltene Körper nicht das eigentliche Benzophenonsulfid, vielmehr

der oben erwähnte pinakonartige Körper ist. Allerdings entsteht bei Einwirkung von KSH aus Benzophenonchlorid auch das Sulfid, jedoch vom Schmelzpunkt 146.5° und in nur zurücktretenden Mengen.

Auch bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf das Chlorid des Benzhydrols $C_6H_5 . CHCl . C_6H_5$, habe ich das bei 151° schmelzende pinakonartige Sulfid erhalten.

Lässt man auf das Thiobenzophenon in alkoholischer Lösung lange Zeit H_2S wirken, oder besser, tropft man Salzsäure zu einer Lösung von KSH und dem Thiobenzophenon, so scheint der letztere Körper in den pinakonartigen überzugehen ähnlich wie gewöhnliches Benzophenon in Benzpinakon, wenigstens habe ich bemerkt, dass der Schmelzpunkt von 146.5 auf 150° in die Höhe ging, auch lässt sich nach dieser Umwandlung beim Kochen der alkoholischen Lösung mit metallischem Kupfer leicht das Tetraphenyläthan erhalten, gerade so wie aus dem auf anderem Weg dargestellten Pinakonsulfid Uebrigens zeigt sich das Kupfer gegenüber dem Thiobenzophenon vollkommen wirkungslos nur dann, wenn ganz absoluter Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird, nimmt man wässrigen Alkohol, so entsteht auch aus dem Thiobenzophenon etwas Tetraphenyläthan, wenn auch nur ganz langsam. Es darf wohl angenommen werden, dass Wasser und molekulares Kupfer in diesem Falle als Wasserstoffquelle wirken, wodurch der Körper $C_6H_5 . CS . C_6H_5$ in den pinakonartigen umgewandelt wird.

Beide Schwefelverbindungen des Benzophenons liefern bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure nur Benzophenon. Die Substanzen wurden bei dem Versuch in Eisessig gelöst und vorsichtig mit in Eisessig gelöster Chromsäure versetzt, zuletzt damit gekocht, wieder mit Wasser ausgefällt und aus Aether umkrystallisirt. Bei den verschiedenen Versuchen fand sich entweder nur Benzophenon oder Benzophenon und unzersetztes Sulfid; von einem Zwischenprodukt konnte nichts wahrgenommen werden.

Da ich bei der Einwirkung weder des KSH auf Benzophenonchlorid, noch auch des NH_4SH auf Benzophenon die Bildung des eigentlichen Sulfhydrates constatiren konnte, wurde zur Darstellung des letzteren Fünffachschwefelphosphor auf Benzhydrol zur Wirkung gebracht. Das Benzhydrol wurde in einem Kölbchen gerade zum Schmelzen erhitzt und der feingepulverte P_2S_5 vorsichtig eingetragen. Es trat bald energische Reaction ein. Die wiedererkaltete Masse wurde mit Wasser vermischt, mit Aether aufgenommen und schied sich nun als eine von Oel durchdrungene krystallinische Masse ab, aus der mittelst kalten Aethers die darin schwer lösliche, krystallinische Substanz leicht von dem leicht löslichen Oel zu trennen war. Erstere erwies sich nach einigemaligem Umkrystallisiren als das bei 151° schmelzende Schwefelderivat. Das Oel, welches nach Verdunsten des

Aethers zurückbleibt, besitzt einen höchst penetranten Geruch, ist leicht in Aether, in Alkohol schwer löslich und lässt sich wegen Zersetzung nicht destilliren. Da es nicht möglich war, das Oel von dem darin gelösten festen Sulfide vollständig zu trennen, wurde die Darstellung einer Quecksilberverbindung versucht. Mit Quecksilberoxyd zusammen gebracht, tritt sofort Reaction ein, ebenso geben sowohl die alkoholischen als auch die ätherischen Lösungen mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Der aus ätherischer Lösung mit ätherischer Quecksilberchloridlösung erhaltene gut gewaschene Niederschlag ergab bei der Analyse 33.78 pCt. Hg. Die Verbindung $[(C_6H_5)_2CH.S]_2Hg$ verlangt 33.44 pCt. Hg.

In Berücksichtigung der oben mitgetheilten Resultate würde es sich vielleicht lohnen, zu untersuchen, ob nicht in einem der drei bis jetzt dargestellten Thiobenzaldehyde ein dem pinakonartigem Sulfid analoger Körper, vielleicht ein Phenylmethyldisulfid $(C_6H_5.CH_3)_2S_2$ vorliegt. Dem Verhalten der von Klinger[1]) näher untersuchten α und β Thiobenzaldehyde nach, aus welchen sich mit Kupfer leicht Stilben bilden lässt, sind dieselben als wirkliche Thialdehyde zu betrachten. Dagegen wäre noch zu untersuchen, ob nicht der von Fleischer[2]) dargestellte γ-Thiobenzaldehyd, als ein pinakonartiger Körper aufzufassen ist.

---

234. C. Engler: Neue Darstellungsweisen und einige Eigenschaften des Tetraphenyläthans.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Das Tetraphenyläthan ist bis jetzt nach vier Methoden erhalten worden: von Staedel[3]) durch Reduction des Benzophenons mit Zinkstaub, von Gräbe[4]) aus dem Benzpinakon mit Jodwasserstoff und Phosphor, von Zagoumeny[5]) bei Einwirkung von Salzsäure und Zink auf in Eisessig gelöstes Benzhydrol und neuerdings von Thörner und Zincke[6]) aus Benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff. Ich kann diesen Bildungsreihen zwei neue hinzufügen, von welchen sich insbesondere die erstere zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt.

1) Tetraphenyläthan aus dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons. Löst man das bei 151° schmelzende Schwefelderivat des Benzophenons, welches nach der in vorhergehender Mittheilung

---

[1]) Diese Berichte IX, 1895 und X, 1877.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 140, X, 284.
[3]) Diese Berichte VI, 1401.
[4]) Ibid. VIII, 1055.
[5]) Ibid. IX, 277 und Annal. d. Chem. u. Pharm. 184, 174.
[6]) Diese Berichte XI, 67.

lung beschriebenen Methode ohne Schwierigkeit in beliebigen Mengen aus Benzophenon zu erhalten ist, bis zur Sättigung in kochendem Alkohol, trägt in die Lösung einen Ueberschuss von Kupfer (erhalten durch Fällung aus Kupfervitriol mit Zink) ein und kocht das Ganze während mehrerer Stunden am aufrecht stehenden Kühler, so ist unter Bildung von Schwefelkupfer die ganze Menge des Sulfides in Tetraphenyläthan umgewandelt. Man filtrirt heiss ab und erhält aus dem Filtrat den Kohlenwasserstoff sofort in nadelförmigen Kryställchen, die in den meisten Fällen schon vollkommen rein sind. Ein eventuell geringer Schwefelgehalt giebt sich an der intensiv blauen Färbung des über seinen Schmelzpunkt erhitzten Kohlenwasserstoffs zu erkennen. Die Ausbeute ist sehr gut; es wurden aus 124 Gr. des Sulfides 98 Gr. Tetraphenyläthan erhalten. Der Theorie nach hätten 104 Gr. entstehen sollen.

Auch beim Erhitzen des pinakonartigen Sulfides mit Kupfer im trockenen Zustande bildet sich Tetraphenyläthan. Einige Gramm des Sulfides werden mit der zehnfachen Gewichtsmenge reducirter Kupferfeile gemischt und in einer weithalsigen Glasretorte der trockenen Destillation unterworfen. Im Hals der Retorte setzt sich der Kohlenwasserstoff in krystallinischen Krusten fest, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren reines Tetraphenyläthan liefern. Die Ausbeute ist auch hierbei eine recht gute.

2) Tetraphenyläthan aus dem Chlorid des Benzophenons (Diphenylchlormethan) $(C_6 H_5)_2 CHCl$. Man erhält die letztere Verbindung leicht durch Einleiten von trockener Salzsäure in kaltgehaltenes Benzhydrol, wobei das letztere zu einer hellgelben, in der Winterkälte erstarrenden Flüssigkeit zerfliesst, mit deren Reindarstellung ich mich weiter nicht befasste. Man löst im Benzol, trägt Natrium ein und kocht circa 4 Stunden am aufrecht stehenden Kühler, filtrirt heiss und erhält, wenn nicht zu viel Benzol zur Lösung genommen war, beim Erkalten den Kohlenwasserstoff sofort in guten Krystallen. Andernfalls wird verdampft und aus Alkohol umkrystallisirt (Gefunden: C=92.89, 92.88, 93.41; N=6.70, 6.73, 6.77). Die Mutterlauge bildet nach dem Verjagen des Benzols einen röthlichen Syrup, aus dem sich durch fractionirtes Destilliren noch ein beträchtliches Quantum des bei 261° siedenden, bei 26° schmelzenden Diphenylmethans isoliren liess, (Gefunden: C = 92.30, H = 7.09). Die Bildung des letzteren Kohlenwasserstoffs rührt wohl daher, dass noch etwas Wasser von der Darstellung des Chlorides aus Benzhydrol zugegen war.

Das nach den beschriebenen beiden Methoden erhaltene Tetraphenyläthan zeigt in allen Eigenschaften vollkommste Uebereinstimmung mit Ausnahme des Schmelzpunktes, als welcher bei dem aus Sulfid dargestellten immer 206°, bei dem aus Diphenylchlormethan

207° gefunden wurde. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens, selbst Sublimirens ergab sich hierin keine vollkommene Uebereinstimmung, gewiss doch nur die Folge einer hartnäckig anhaftenden Spur von Verunreinigung. In Alkohol, besonders in kaltem löst sich der Kohlenwasserstoff nur schwer, leichter in Aether und Benzol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und scheidet sich besonders aus letzterer Lösung bei langsamem Verdunsten in schönen, grossen Krystallnadeln ab. Die von Zagoumeny erwähnte Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Benzol hat Hr. Goldmann, der mich bei Ausführung dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützte, schon vor ihm wargenommen [1]). Die Verbindung scheidet sich beim langsamem Verdunsten einer Lösung des Tetraphenyläthans in Benzol in wohlausgebildeten, klaren Tafeln aus, die jedoch beim Liegen an der Luft trüb werden und allmälig ganz verwittern. 0.360 Gr. der klaren unter der Luftpumpe rasch getrockneten Krystalle ergaben bei zweistündigem Erwärmen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0.0693 Gr. = 19.25 pCt. Die Verbindung $C_{26}H_{22}$, C_6H_6 enthält 18.93 pCt. Benzol.

Thörner und Zincke [2]) betrachten das Tetraphenyläthan als das unsymmetrisch phenylirte Aethanderivat:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2 \,.\, C_6H_5 \\ C_6H_5$$

auf Grund der Bildung desselben aus dem β-Benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff, und da sie schon früher [3]) nachgewiesen haben, dass dem β-Benzpinakolin die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C - CO \,.\, C_6H_5 \\ C_6H_5$$

zukommt, hat diese Anschauung gewiss ihre Berechtigung. Es lassen sich aber mit dieser Auffassung die von mir mitgetheilten Bildungsweisen des Tetraphenyläthans aus dem Sulfide

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CH - C_6H_5 \\ S \\ S \\ C_6H_5 - CH - C_6H_5 \end{matrix}$$

durch Erhitzen mit Kupfer und aus dem Chloride des Benzhydrols ($C_6H_5 . CHCl . C_6H_5$) mit Na so schwer vereinigen, dass mir die symmetrische Constitution des Tetraphenyläthans, also

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CH - C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5 - CH - C_6H_5 \end{matrix}$$

---

[1]) Siehe dessen Inaugural-Dissertation, Halle bei Schwenske 1875, S. 23.
[2]) Diese Berichte XI, 67.
[3]) Ebendaselbst X, 1475.

die zwingenderen Gründe für sich zu haben scheint. Es sprechen dafür auch die anderen Entstehung sweisen des Tetraphenyläthans aus Benzophenon mit Zinkstaub und aus Benzhydrol mit Zink und Salzsäure. Demnach müsste dann bei der Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff auf das Pinakolin eine Umlagerung der Phenylgruppen eingetreten sein, oder unter Bildung anderweitiger Nebenprodukte eine weitergehende Zersetzung des Pinakolins stattgefunden haben. Ich bin mir zwar bewusst, dass dem als pinakonartiges Sulfid beschriebenen Körper auch eine andere Structur ertheilt werden kann, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle C \cdots S \cdots S \cdots CH_2 . C_6H_5 .$$

Die Bildung dieses Körpers jedoch aus Benzophenon mit Schwefelwasserstoff, aus Benzophenonchlorid, auch aus dem Chlorid des Benzhydrols mit Schwefelalkalium machen die Richtigkeit einer solchen Annahme sehr unwahrscheinlich. Angenommen jedoch auch, diese Entstehungsart käme auch als Beweismittel für ein symmetrisches Tetraphenyläthan in Wegfall, so bleibt doch immer noch die Bildung des Kohlenwasserstoffes aus dem Chlorid des Benzhydrols mit Na unaufgeklärt, wenn man die unsymmetrische Bindung der Phenylgruppen annimmt.

Die nachfolgenden Resultate von Untersuchungen über das Tetraphenyläthan, die theilweise durch die HHrn. Lauenstein und Kloz unter meiner Leitung ausgeführt wurden, übergebe ich, obschon sie noch nicht abgeschlossen sind, der Oeffentlichkeit nur, weil es mir zur Zeit nicht möglich ist, mich weiter mit diesem Gegenstande zu befassen, die gemachten Erfahrungen aber doch schon brauchbare Anhaltspunkte bei weiteren Untersuchungen über das Tetraphenyläthan bieten können.

Eine Sulfosäure des Tetraphenyläthans erhält man durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs im 8-fachen seines Gewichtes an englischer Schwefelsäure, die dabei auf dem Sandbade vorsichtig erwärmt werden muss. Das Barytsalz der Säure is in Wasser leicht löslich und kann nur in krystallinischen Massen erhalten werden. Bei 110° getrocknet ergab es von vier verschiedenen Darstellungen 27.98, 27.33, 28,14, 29.13, 29.16 pCt. Ba. Da das Barytsalz der Tetrasulfosäure $(C_{26}H_{18}(SO_3)_4 Ba_2$ 29.17 pCt. Ba, das der Trisulfosäure nur 26.47 pCt. Ba enthielt, liegt hier offenbar die Tetrasulfosäure vor. Auch andere Metalle wie K, Na, Zn, Pb und Cu ergaben keine krystallisirbare Salze. Die freie Sulfosäure, aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, ist in Wasser und in Alkohol löslich, kaum in Aether und in Chloroform. Aus Alkohol scheidet sie sich beim Verdunsten im Vacuum häufig als eine prächtige

krystallinische Masse ab, die aber beim weiteren Eintrocknen zu einem amorphen, gelblich gefärbten Pulver zerfällt, das an der Luft wieder rasch zerfliesst.

Aus der Sulfosäure entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat ein Phenol. Dasselbe fällt beim Verdünnen der gelösten Schmelze mit Wasser in Form brauner Flocken, die nach Entfärben mit Thierkohle aus einer mit Wasser bis zum eintretenden Opalisiren versetzten alkoholischen Lösung und bei ganz langsamem Verdunsten in fast farblosen, schuppenförmigen Blättchen erhalten wurden. Diese ergaben C = 78.92 und 78.38, H = 5.52 und 5.56, wonach also, entsprechend der Zusammensetzung der Sulfosäure sich hier ein Tetrahydroxyl-Tetraphenyläthan, welches 78.39 C und 5.53 pCt. H verlangt, gebildet hat. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, konnte jedoch nur auf oben beschriebene Art krystallisirt erhalten werden. Die übrigens immer noch schwach gefärbten, Krystallblättchen schmelzen bei 248°.

Auch ein Nitroprodukt lässt sich nach der gewöhnlichen Methode des Nitrirens in der Kälte leicht darstellen. Dasselbe kann aus Anilin in Krystallnädelchen erhalten werden und ergab: C = 60.29, 60.64, 60.61; H = 3.67, 3.96, 3.47. Das Tetranitroprodukt $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$ enthält 60.70 pCt. C und 3.50 pCt. H. Mit Zinn und Salzsäure bildet sich daraus ein Amidoderivat, das mit Salzsäure ein aus wässeriger Lösung in hygroskopischen Krystallen zu erhaltendes Salz bildet. Mit Chlorzinn bildet dieses Salz eine gut krystallisirende Doppelverbindung.

Bei der Einwirkung von Brom ergaben sich noch keine glatten Resultate.

---

235. C. Engler: Ueber einige Derivate des Acetophenons.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Auf analoge Weise wie in einer der vorhergehenden Mittheilungen gezeigt worden ist, lässt sich auch in das Acetophenon Schwefel einführen, nur geht dieser Eintritt etwas langsamer und schwieriger von statten.

Acetophenon und Schwefelammonium. Zu 250 Gr. Acetophenon wurde die 15-fache Menge einer gesättigten alkoholischen Lösung von NH_4SH gesetzt und die Mischung 6 Wochen unter zeitweisem Nachleiten von Schwefelwasserstoff stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle von Schwefel ab, von welchem die Flüssigkeit abgegossen, alsdann mit viel Wasser vermischt wurde. Das abgeschiedene Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt, ergab jedoch über 200°, nachdem vorher beträchtliche Mengen Acetophenon und anderer penetrant riechender Flüssigkeiten übergegangen waren, ein Destillat,

das beim Erkalten zu amorphen Krusten erstarrte. Letztere am aufrecht stehenden Kühler längere Zeit mit 80-procentigem Alkohol gekocht, geben an diesen einen Theil ab, während der grössere Theil in Form einer schmierigen, nicht in reinem Zustand zu erhaltenden Masse zurückbleibt. Aus der heiss filtrirten alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten hellgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos wurden. Bei der Analyse ergaben sie C = 69.21, 62.82, 69.49, 70.02, 69.10; H = 4.95, 4.43, 4.45, 5.06, 5.07; S = 24.15 und 24.39.

Unter der Annahme, dass das NH_4SH auf Acetophenon in gleicher Weise gewirkt habe wie auf Benzophenon, müsste der analysirte Körper als $(C_6H_5.(CH_3)CH.S_2.CH(C_6H_5.CH_3)$ betrachtet werden. Diese Verbindung verlangt jedoch C=70.08, H=6.57, S = 23.35 zeigt also einen entschieden höheren Wasserstoff —, einen niedrigeren Schwefelgehalt als die oben analysirte Verbindung und ich halte es deshalb für wahrscheinlicher, dass hier das eigentliche Thiacetophenon oder ein Polymeres davon vorliegt. Eine solche Verbindung enthält 70.59 pCt. C, 5.88 pCt. H, 23.53 pCt. S. Auch der Umstand, dass die Verbindung in alkoholischer Lösung mit Kupfer gekocht, sich nicht zersetzt und sich demnach ebenso verhält wie das Thiobenzophenon spricht dafür, dass sie als ein Thiacetophenon aufzufassen ist. Sie bildet, aus Alkohol ausgeschieden, farblose bis seqwachgelbliche Blättchen oder Nadeln, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Aether, in Chloroform und in Benzol lösen. Sie sind sublimirbar und bilden dann leichte, bläulich schimmernde Krystallfederchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119.5.

Der flüssige Theil, der bei Einwirkung des NH_4SH neben dem eben beschriebenen krystallisirten Körper in relativ grosser Menge entstand, wurde noch nicht näher untersucht, scheint aber seinem Verhalten nach theilweise aus einem Mercaptan zu bestehen.

Bei der Einwirkung von K_2S und KSH auf Acetophenonchlorid, welch' letzteres bekanntlich immer gemischt mit $C_6H_5.CCl.CH_3$ erhalten wird, konnte wohl eine ganz geringe Menge des Thiacetophenons nachgewiesen werden, doch verläuft die Reaction durchaus nicht glatt und bilden sich sehr viel andere Produkte.

Brom und Acetophenon. Ueber die Einwirkung von Brom auf Acetophenon habe ich in Gemeinschaft mit Emmerling[1]) eine Notiz veröffentlicht, in welcher die in der Kälte erhaltene, bei 50° schmelzende Bromverbindung als der Körper $C_6H_4Br.CO.CH_3$ beschrieben worden ist, Hannius[2]), der die Versuche wiederholte, fand jedoch, dass in diesem Bromderivat das Brom im Methyl steht,

[1]) Diese Berichte IV, 148.
[2]) Ebendaselbst X, 2006.

dass ihm demnach die Formel $C_6H_5 . CO . CH_2Br$ zukomme. Ich habe die Oxydation mit noch vorhandenem, bei 50° schmelzendem Bromacetophenon ebenfalls wiederholt und dabei in der That nur Benzoësäure gefunden, so dass also die Berichtigung von Hunnius als berechtigt anerkannt werden muss. Da damals neben dem einen Oxydationsversuch gleichzeitig auch der andere mit dem beim Einleiten von Bromdämpfen in kochendes Acetophenon erhaltenen Produkt ausgeführt wurde, muss leider eine Verwechslung der beiden Oxydationsprodukte vorgekommen sein. Dass übrigens die nun als $C_6H_4Br . CO . CH_3$ aufzufassende Verbindung nicht rein zu erhalten ist, habe ich wie schon damals, so auch neuerdings wieder bestätigt gefunden.

Eine alkoholische Lösung von Acetophenonbromür mit Ammoniak in der Kälte gesättigt, kalt stehen gelassen, bildet leicht und glatt das Städel'sche Isoindol. Auch Anilin wirkt unter den gleichen Umständen ein und scheint die Verbindung

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . NHC_6H_5$$

zu bilden. Hr. Baumert ist zur Zeit im hiesigen Laboratorium mit Ausführung dieser Untersuchung beschäftigt.

Amidoacetophenon. Diese Verbindung von Hunnius[1]) bei Reduction von Nitroacetophenonbromür erhalten, wurde auf meine Veranlassung schon vor längerer Zeit durch Hrn. Rummel[2]) dargestellt und untersucht; später hat Buchka[3]) die gleiche Verbindung dargestellt und das salzsaure Salz beschrieben. — Man erhält die Verbindung am leichtesten durch Behandlung des krystallisirten Nitroacetophenons in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Beim Eindampfen der mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Flüssigkeit schiesst das salzsaure Amidoacetophenon in langen, spiessigen Krystallen an von der Zusammensetzung $CH_3.CO.C_6H_4.NH_2, HCl$ (gefunden Cl = 20.17, berechnet 20.70). Dieselben zersetzen sich mit viel Wasser theilweise unter Abscheidung freier Base und empfiehlt es sich deshalb die Lösung mit überschüssiger Salzsäure einzudampfen. Die freie Base wurde dargestellt durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der erhaltenen Lösung. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Krystalle ergab C = 70.89 und 70.58, H = 6.72 und 6.64. Die Rechnung für $CH_3 . CO . C_6H_4 . NH_2$ verlangt C = 71.11, H = 6.66. Das Amidoacetophenon bildet kurze, pyramidale, gelb gefärbte Kryställchen, die sich bei stärkerem Erwärmen zersetzen. Es löst sich in Alkohol und in Aether, schmilzt

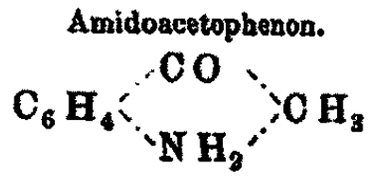
[1]) Diese Berichte X, 2009.
[2]) Siehe dessen Inaugural-Dissertation. Halle bei Schwenske 1873.
[3]) Diese Berichte X, 1714.

zwischen 92 und 93° und ist eine nur schwache Base. Auch mit dem syrupösen Nitroacetophenon, welches beim Nitriren bei 45 — 50° erhalten werden kann, sind Reductionsversuche ausgeführt. Da jedoch die Trennung der beiden Nitroacetophenone und in Folge dessen dann auch die Trennung der respectiven Amidoderivate bis jetzt nicht möglich ist, haben Angaben über seine Eigenschaften wenig oder keinen Werth.

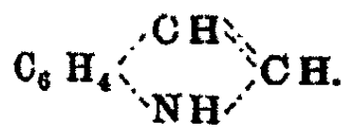
In derselben Abhandlung [1]) sind auch die Oxydationsversuche beschrieben, die wir mit den beiden in der Kälte und in der Wärme dargestellten Nitroacetophenonen ausführten. Das erstere, das feste Nitroprodukt, giebt beim Oxydiren mit Chromsäure nur die bei 140° schmelzende Metanitrobenzoësäure (wurde damals, wie üblich, noch Orthonitrobenzoësäure genannt). Aber auch bei Oxydation des flüssigen Nitroacetophenons war nur die bei 140° schmelzende Nitrobenzoësäure nachzuweisen. Mit Recht betrachten wir deshalb letzteres Nitroacetophenon als im Wesentlichen aus der Metanitroverbindung bestehend, die nur durch Beimischung einer geringen Menge der flüchtigen Modification, wahrscheinlich aus dem Orthoderivat bestehend, in syrupartigen Zustand erhalten wird.

Wenn trotzdem Reductionsversuche damit angestellt wurden, so geschah es in der Hoffnung, von der erhaltenen Amidoverbindung, aus welcher sich neue Quantitäten der Metaverbindung ausscheiden liessen, aus zu geringen Mengen von Indol zu gelangen, was unter Berücksichtigung der nahen Beziehungen der beiden Körper und für den Fall, dass in der That die Orthostellung vorhanden ist, sowie insbesondere in Anbetracht der neuen Indolsynthese aus Aethylanilin von Baeyer und Caro und der Synthese des Oxyindols aus Amidophenylessigsäure von Baeyer immer noch zu hoffen ist:

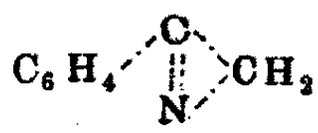
Amidoacetophenon.



Indol.



Nach den Untersuchungen Städels allerdings geht das Amidoacetophenon $C_6H_5 . CO . CH_2 . NH_2$ in ein Isoindol der Zusammensetzung



über und müsste dem entsprechend aus obigem Amidoacetophenon ein isomeres Indol der Zusammensetzung

[1]) Rummel, Inaugural-Dissertation S. 31.

gebildet werden. In der That habe ich beim Behandeln des syrupösen Amidoacetophenons mit wasserentziehenden Mitteln das Auftreten von Indol bis jetzt nicht constatiren können; mit eingehenderen Versuchen in dieser Richtung jedoch bin ich zur Zeit im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Auch die weiteren Untersuchungen Städels über sein Isoindol, die ja noch nicht abgeschlossen sind, müssen abgewartet werden.

In seiner Mittheilung über einige Acetophenonderivate theilt Hr. K. Buchka [1]) mit, dass er die Versuche von Emmerling und mir [2]) über die Reduction des Acetophenons mit Natriumamalgam wiederholt, ausser dem betreffenden Pinakon aber kein weiteres Reductionsprodukt gefunden habe. Offenbar war ihm dabei unbekannt geblieben, dass wir später eine weiteree Mittheilung über denselben Gegenstand gemacht haben [3]), in welcher wir nachweisen, dass das feste Reductionsprodukt, welches bei Behandlung von Acetophenon mit Natriumamalgam entsteht, allerdings das Pinakon ist, dass also neben diesem sehr beträchtliche Mengen des secundären Aethylbenzolalkohols gebildet werden. Buchka theilt die näheren Bedingungen, unter denen er die Einwirkung des Natriumamalgams vornahm, nicht mit, so dass ich eine Erklärung dafür, weshalb er jenen Alkohol unter den Reductionsprodukten nicht gefunden hat, mir nicht bilden kann. Zwar habe ich bemerkt, dass bei verschiedenen Versuchen variable Quantitäten des einen und des andern Produktes entstanden, immer jedoch ging circa die Hälfte des Acetophenons in den Alkohol über. Letzterer bildet nach unseren damaligen Mittheilungen eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.013, dem Siedepunkt 202—203°. Und in einer späteren, in Gemeinschaft mit Hrn. Bethge gemachten Publikation [4]) sind verschiedene Derivate des secundären Aethylbenzolalkohols beschrieben, so dass seine chemische Structur ausser allem Zweifel steht.

Die in den obigen drei Mittheilungen enthaltenen Untersuchungen sind theilweise noch im Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführt worden und bin ich bei meinen Versuchen von den in den Mittheilungen genannten Herren, sowie von Herrn Schröder auf's Werthvollste unterstützt worden.

Carlsruhe, im April.

Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Diese Berichte X, 1714.
[2]) Ebendaselbst IV, 147.
[3]) Ebendaselbst VI, 1005.
[4]) Ebendaselbst VII, 1125.

236. Ernst Laufer: Ueber das Verhalten von Quarz und der Kieselsäure überhaupt zu Phosphorsalz.

(Eingegangen am 29. April; verl. in der Sitzung von A. Pinner.)

In diesen Berichten (XI, S. 60) ist von mir eine Methode der Isolirung des Quarzes aus Gemengen desselben mit Silicaten durch Phosphorsalz besprochen, die dort nur nach der einen Seite, der Aufschliessung der Silicate durch dasselbe, vorläufig geprüft war und vergleichend zu der mit Phosphorsäure brauchbar schien. Auf die bekannte Reaction der Kieselsäure in der Phosphorsalzperle gestützt, schien anfangs die Angreifbarkeit des Quarzes durch dieses Salz nicht zu erwarten. Doch wurden nun auch Versuche in dieser Richtung ausgeführt und gaben dieselben folgende Resultate:

2.2415 Gr. durch die Aufschliessung einer Säure mit Phosphorsalz erhaltener Quarz gab nach nochmaligem Behandeln mit dem Salz v. d. Gebläse:

2.1945 -

0.0470 Gr. Verlust = 2.1 pCt.

Die ferneren Versuche wurden mit fein gepulvertem Bergkrystall ausgeführt.

0.7666 Gr. Bergkrystall (bei 100° getr.) gaben nach dem Schmelzen mit dem Salze v. d. Gebläse:

0.6747 -

0.0919 Gr. Verlust = 11.9 pCt.

0.6747 Gr. so erhaltener Bergkrystall wiederum mit Phosphorsalz, aber nur über dem Bunsen'schen Brenner geglüht, gaben:

0.6201 -

0.0546 Gr. Verlust = 8.1 pCt.

1.3806 Gr. weniger fein gepulverter, geglühter Bergkrystall, ebenso über dem Bunsen'schen Brenner behandelt, gaben:

1.3047 -

0.0759 Gr. Verlust = 5.5 pCt.

Somit wird der Quarz durch Phosphorsalz in der Glühhitze erheblich angegriffen, in feinster Form, wie zu erwarten, am stärksten.

Ferner zeigen folgende Versuche, wie die Kieselsäure überhaupt sich zu dem Salze verhält, wenn dieselbe in feiner Form vorhanden.

Ein Glindower Thon gab mit dem Salze geschmolzen ein beinahe ganz reines, durchsichtiges Glas, ebenso Kaolin, dessen klare Schmelze schliesslich sich in Wasser bis auf einige Spuren löste, aus welcher Lösung sich nach einem Tage Kieselgallerte abschied.

Demnach ist die Bestimmung des Quarzes leider auf diesem Wege nicht haltbar und aufzugeben, wenn auch bei gröberem Pulver anscheinend gute Resultate gewonnen wurden; damit ist aber auch in

erster Linie die Kieselsäurereaction nur in gewissen Grenzen stichhaltig, ferner auch die bekannte Aufschliessung mit Phosphorsäure zur Quarzbestimmung weiter zu prüfen.

Ein Versuch, bei welchem die Temperatur allerdings eine Viertelstunde die vorgeschriebene von 200° überstieg, gab nach sechsstündiger Einwirkung von Phosphorsäure folgendes Resultat:

0.7110 Gr. äusserst fein gepulverter Bergkrystall gaben nach dem Behandeln mit Phosphorsäure:
0.6359 -
0.0751 Gr. Verlust = 10.5 pCt.

Dabei waren schliesslich doch klare Filtrate gewonnen, so dass der Verlust unmöglich ein mechanischer sein kann. Diese Methode, den Quarz mit Phosphorsäure getrennt zu erhalten, ist auch von E. Wolff „Chem. Untersuchung landwirth. wichtiger Stoffe" empfohlen und daselbst S. 29 gesagt: der Quarzrückstand nimmt bei wiederholter mehrstündiger Digestion mit Phosphorsäure nur sehr unbedeutend an Gewicht ab, diese Angabe wäre wahrscheinlich anders ausgefallen, wenn der Quarzrückstand erst wieder gepulvert worden wäre. Ein hier wieder mit Phosphorsäure behandelter Quarzrückstand ohne nochmaliges Pulverisiren, verlor auch nur 2 pCt., ähnlich dem Versuche mit Phosphorsalz, in dem der feinste Quarz vorher natürlich leichter gelöst war.

---

237. A. J. C. Snyders: Die chemische Wirkung von Wasser und von Salzlösungen auf Zink.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Art der Einwirkung von Wasser und von Salzlösungen auf Blei und Zink ist noch sehr unvollkommen bekannt. Sie hat in den letzten Jahren auch deshalb ein grösseres Interesse erlangt, weil sie in enger Beziehung steht zu der Kenntniss der Schädlichkeit oder Unschädlichkeit des Trinkwassers, welches mit den genannten Metallen in Berührung kommt, wie beim Gebrauch für Wasserleitungen, Filtrirapparate u. s. w.

Die Wirkung des Wassers auf Blei wurde schon von vielen Chemikern untersucht; erst in der letzten Zeit wurde sie von Pappenheim einer ausgedehnteren Untersuchung unterworfen und das Resultat in einem ausführlichen Aufsatze veröffentlicht.[1])

Eine gedrängte Mittheilung der für das Zink bis jetzt bekannten Thatsachen möge hier vorangehen.

Zink zersetzt nicht das reine Wasser, selbst nicht beim Kochen.[2]) Bei Gegenwart von Sauerstoff, doch ohne Kohlensäure, bildet es Oxyd-

---

[1]) Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchswasser. Berlin 1868.
[2]) Ann. d. Hyg. publ. 17, S. 290.

hydrat[1]); wenn aber zugleich Kohlensäure vorhanden ist: gewässertes basisch-kohlensaures Salz. Nach Langlois, Bouchardat u. A. [2]) ist das so entstandene Oxydhydrat oder Carbonat nur im Wasser suspendirt, nicht gelöst; nach Fresenius[3]) aber ist das basische Salz etwas löslich. Van der Burg[4]) fand in filtrirtem Regenwasser 0.02 Gr. Zink pro Liter aufgelöst.

Im Wasser gelöste Salze können die auflösende Wirkung befördern; so ist sie viel bedeutender im Meerwasser.[5]) Andere Salze aber hindern oder verringern die Auflösung des Zinks in Wasser.[6]) Aehnliche Resultate haben Pappenheim[7]) und Balard[6]) für Blei erhalten.

Auch kann das gelöste Salz eine Wasserzersetzung veranlassen unter Entwickelung von Wasserstoff. Post[8]) hat dies für gesättigte Lösungen von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien, Lorin[9]) für Ammoniumsalze dargethan. Kochen beschleunigte diese Wirkung; nur Ammoniumnitrat entwickelt in verdünnter Lösung bei 50° Stickstoffoxydul.

Nach Siersch[10]) wird bei Chlornatriumlösung das Doppelsalz $ZnCl_2, 2NaCl$ gebildet unter Entwickelung von Wasserstoff, Abscheidung von ZnO und Alkalischwerden der Flüssigkeit. —

Viele krystallwasserhaltige Salze entwickeln beim Kochen mit Zink Wasserstoff unter Bildung von basischen Salzen oder Oxychloriden, indem das Metall die Stelle des Wasserstoffs einnimmt. Nach Post[8]), Schindler[11]) u. A. wirken auch Zinksalze auf ähnliche Weise auf Zink. Umsetzungen dieser Art sind auch von anderen Metallen bekannt, z. B. Magnesium in Chlormagnesium, Aluminium in Chloraluminium u. s. w.

Vielleicht ist diese Wasserzersetzung die Folge einer galvanischen Wirkung. Für diese Meinung spricht allerdings schon der Umstand, dass wenige Tropfen Platinchlorid und auch Kupferchlorid oder Silber[12]) die Wirkung der Ammonsalze auf Zink sehr beschleunigen.

---

[1]) Pogg. Annal. 42, S. 325.
[2]) Jahresber. Kopp u. Will 1865, S. 833.
[3]) Anl. zur quant. chem. Analyse S. 168.
[4]) Isis 1873, S. 119.
[5]) Jahresber. 1856, S. 788.
[6]) Jahresber, ü. d. Leist. der chem. Techn. 1874, S. 317.
[7]) Siehe Anmerkung 1 auf voriger Seite.
[8]) G. Post, Dissertat. Groningen 1872, S. 23.
[9]) Jahresber. Kopp u. Will 1865, S. 124.
[10]) Jahresber. 1867, S. 257.
[11]) Gmelin-Kraut Anorgan. Chem. III, S. 23.
[12]) Jahresber. 1858, S. 366.

Die Elektricitätserregung bei Berührung von Metallen mit verschiedenen Flüssigkeiten ist durch viele Versuche nachgewiesen.[1][2][3] Setzt man ein zweites Metall von mehr elektronegativer Natur, entweder als solches oder als Salzlösung, zu, so entstehen nach Untersuchungen von Marianini[4], Gladstone[5], Millon[6], Rittthausen[7] u. A. galvanische Ströme, welche die chemische Wirkung befördern.

Doch können auch mit reinem Zink Ströme auftreten, wenn die Metalltheilchen verschiedene physikalische Beschaffenheit haben oder theilweise oxydirt sind.[3]

Bei den Ammoniaksalzen sollte auch die Dissociation, welche nach Dibbits[8] schon bei gewöhnlicher, stärker aber bei höheren Temperaturen auftritt, berücksichtigt werden.

Bei meinen Untersuchungen wurden das Wasser und die Salze in reinem, die Ammonsalze überdies auch in möglichst neutralem Zustande angewendet.

Die Wirkung von Wasser und von verschiedenen Salzlösungen wurde untersucht:

1) ohne Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure;
2) bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft und
3) bei Zutreten gewöhnlicher Luft.

Das Zink[9] (chemisch reines, schlesisches, belgisches und ein besonders für galvanische Elemente brauchbares Zink) wurde in Kochflaschen möglichst gleichen Inhalts gebracht und in jeder 400 Cc. destillirtes Wasser und eine bestimmte Menge Salz zugefügt. Die Salzlösungen hatten einen Gehalt von 10 Gr. pro Liter, die Zinkstücke in jeder Flasche eine Oberfläche von 2500 □ Mm.

Die Flaschen für die Versuche unter Zutreten gewöhnlicher Luft wurden vor Staub und Gasen geschützt. Zur Entfernung der Kohlensäure bei den Versuchen mit kohlensäurefreier Luft wurde die Flüssigkeit längere Zeit ausgekocht, das Zink in die Lösung gebracht und dann die Flasche luftdicht verschlossen mit einem Stopfen mit Natronkalkröhre.

---

1) Dr. O. E. J. Seyffer, Geschichtl. Darstell. des Galvan. S. 72—74.
2) Pogg. Annal. Bd. II, S. 169; Bd. XLIII, S. 229; Bd. LI, S. 125 u. 197.
3) G. Wiedemann, Die Lehre vom Galvan. 1861, S. 5.
4) Seyffer, S. 77.
5) Diese Berichte V, S. 299.
6) Pogg. Annal. LXVI, S. 449.
7) Jahresber. 1858, S. 366.
8) Pogg. Annal. CL, S. 260.
9)

	Pb	Cd	As	Fe	C
Belg. Zink	1.2 pCt.	—	0.04 pCt.	Spuren	0.8 pCt.
Schles. -	0.5 -	0.09 pCt.	—	0.03 pCt.	1.1 -
Galvan. -	0.9 -	—	—	0.07 -	0.5 -

Für die Untersuchungen bei Abschluss von Sauerstoff und Kohlensäure wurde durch Glasröhren, welche in einem hermetisch schliessenden und tüchtig mit Siegellack bestrichenen Stopfen eingefasst waren, reiner, sauerstofffreier Wasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet, bis aller Sauerstoff ausgetrieben war. Um den Wasserstoff sauerstofffrei zu erhalten, wurde das Gas nach dem Waschen durch eine Lösung von Natriumhydrosulfit geleitet (nach Schützenberger) und dann die Zu- und Abführungsröhren zugeschmolzen.

Die Ammonsalze wurden in kleinen Röhrchen von dünnem Glase abgewogen, in die Flüssigkeit gebracht und erst nach dem Durchleiten des Wasserstoffs und Abschmelzen der Gasleitungsröhren zerbrochen.

Jedes Mal wurden vier Flaschen auf gleiche Weise eingerichtet und nach 1, 2, 8 und 14 Tagen das aufgelöste Zink in der filtrirten Flüssigkeit bestimmt. Nach 14 Tagen wurde auch etwa abgeschiedenes Zinkoxyd bestimmt.

Die Bestimmung des Zinks geschah colorimetrisch mit Ferrocyankalium unter Zufügung von etwas verdünnter Essigsäure oder Salzsäure. Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Reagentien führten zu dieser Wahl. Die Zinkbestimmung nach Kieffer mit Ferrocyankalium, die Methoden von Schaffner-Deus mit Schwefelnatrium und Kobaltpapier und von A. Renard waren bei den hier auftretenden sehr verdünnten Zinklösungen unbrauchbar. Für die colorimetrische Bestimmung zeigten die Versuche, dass Cyankalium und Schwefelwasserstoff nicht die Empfindlichkeit von Ferrocyankalium besitzen. Dieses Reagens veranlasst noch eine deutliche Trübung in einer Lösung von 3 Mgr. Zink pro Liter, und nach längerer Zeit auch in mehr verdünnten Lösungen. Ein Unterschied von 3 Mgr. pro Liter war deutlich zu erkennen, wenn der Gehalt der Zinklösung nicht grösser war als 40 Mgr. pro Liter. In concentrirteren Lösungen wurde das Zink durch Gewichtsanalyse bestimmt.

Die im Folgenden mitgetheilten Zahlen beziehen sich immer auf 400 Cc. Lösung und bedeuten Milligramme Zink. —

I. Zink und reines Wasser.

Ohne Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur kein Zink gelöst (vgl. S. 1). Das Zink war nach 14 Tagen noch völlig blank, Trat kohlensäurefreie Luft zu, so wurde schon am ersten Tage Zink gelöst und Zinkoxyd abgeschieden; nach 1 Tag gelöst 1.2 Mgr., nach 2, 8 und 14 Tagen je 3.6 Mgr. Abgeschieden Oxyd nach 14 Tagen 3.5 Mgr.

Zink wird also bei Gegenwart von kohlensäurefreiem Sauerstoff oxydirt; das Hydroxyd löst sich, wird aber zum Theil abgeschieden. Das Löslichkeitsmaximum trat schon am zweiten Tage ein. Durch Versuche wurde nachgewiesen, dass in der filtrirten Flüssigkeit das

Zinkhydroxyd gelöst und nicht suspendirt war. Unreines Zink gab gleiche Resultate. Konnte gewöhnliche Luft zutreten, so war ebenfalls das gleiche Maximum (3.6 Mgr.) nach 2 Tagen erreicht. Ueberschuss von Kohlensäure löste etwas mehr auf (6 Mgr.), wahrscheinlich als Hydrocarbonat.

II. Zink und Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Sehr wichtig war es vor allen anderen Versuchen die Wirkung von gesättigten Salzlösungen auf Zink kennen zu lernen. Ueber diese haben schon Post, Lorin, Siersch u. A. ausführliche Versuche angestellt, für Chloride der Alkalien und alkalischen Erden und für die Ammonsalze (vgl. S. 1). Ich bestimmte deshalb nur die Wirkung für die von ihnen nicht untersuchten Salze: Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $NaNO_3$, KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und NH_4NO_3 und fand, dass diese Salze alle schon bei normaler Temperatur Zink auflösen unter Entwickelung von Wasserstoff; die Chloride und Sulfate (besonders Na_2SO_4 und $MgCl_2$) am stärksten, $MgSO_4$ und die Nitrate am wenigsten. Erhöhung der Temperatur, namentlich Kochen, beschleunigte die Wirkung sehr. NH_4NO_3 aber entwickelte N_2O, stärker beim Kochen und besonders mit einem längere Zeit aufbewahrten Salze.

Aus den nachstehenden Versuchen ohne Sauerstoff und Kohlensäure folgt, dass auch verdünnte Salzlösungen Zink auflösen, wahrscheinlich unter Freiwerden von Wasserstoff. Für eins der Salze (NaCl) wurde dies noch näher nachgewiesen; mit einer Lösung von 10 Gr. pro Liter konnten nach 21 Tagen 1.5 Cc. Wasserstoff aufgefangen werden.

III. Löslichkeit des Zinkhydroxyds in den Salzlösungen.

Diese wurde mit den 1proc. Salzlösungen und frisch bereitetem kohlensäurefreiem Zinkhydroxyd bestimmt unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln.

Zinkcarbonat war nur löslich in $MgSO_4$ und den Ammonsalzen. Vom Hydroxyd wurden pro Liter aufgelöst (als Zn berechnet):

in	NaCl	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$BaCl_2$	K_2SO_4	$MgSO_4$
Mgr. Zn	51	43	57.5	65	38	37.5	27
Temp.	18°	20°	16°	16°	18°	20°	21°

in	KNO_3	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	K_2CO_3	NH_4Cl	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$
Mgr. Zn	17.5	22	25	0	95	77	88
Temp.	15.5°	15.5°	21°	15°	20°	20°	20°

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass kohlensäurefreies Zinkoxyd am meisten von den Chloriden, am wenigsten von den Nitraten gelöst wird und dass die Ammonsalze eine sehr energisch auflösende Wirkung haben. In Carbonaten war das Hydroxyd, wie das basische Zinkcarbonat unlöslich.

Aus Versuchen mit Na Cl ergab sich weiter, dass bei steigender Temperatur und bei steigender Concentration der Salzlösung die Menge des aufgelösten Hydroxyds grösser wird, am meisten zwischen 20° und 50° und bei einer Concentration von 1—10 pCt.

In den Salzlösungen löst sich also ein Theil des gebildeten Oxyds auf. Nach Siersch entsteht, wenn Zink auf Na Cl-Lösung einwirkt, $ZnCl_2$, 2NaCl. Nun wurde die Flüssigkeit bei den Versuchen ohne Sauerstoff und Kohlensäure immer alkalisch gefunden und enthielt also zu gleicher Zeit: $ZnCl_2$, Na Cl und Na O H. Es wäre deshalb wahrscheinlich, dass das Doppelsalz $ZnCl_2$, 2NaCl in verdünnter Lösung durch Na O H bis zu einer bestimmten Grenze nicht zersetzt wird.

Durch vorsichtiges Zutröpfeln einer sehr verdünnten Natronlösung von bekanntem Gehalt zu einer Lösung des Doppelsalzes unter tüchtigem Rühren und Schütteln wurde dieser Schluss bestätigt und zwar konnte von NaOH desto mehr zugefügt werden, je grösser die Verdünnung war. Von NaOH konnte zugefügt werden bei einem Gehalt der Zinklösung (als zu 0 berechnet) von:

	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$
NaOH	5.26 aeq.	7.49 aeq.	11 aeq.	75 aeq.
in einem Volum von	40.5 Cc.	81 Cc.	405 Cc.	4.05 Liter

Mehr Kochsalz verzögerte die Zersetzung wenig.

IV. Zink mit Salzlösungen ohne Sauerstoff und Kohlensäure.

Diese Versuche wurden ausgeführt mit den 1 proc. Salzlösungen nach der S. 2 angegebenen Methode. Nach 14 Tagen wurde auch bei den meisten Versuchen die Alkalinität der schnell filtrirten Flüssigkeit bestimmt durch Titriren eines bestimmten Volums mit verdünnter Schwefelsäure. Die Resultate nach 1, 2 und 8 Tagen sind der Ausführlichkeit wegen nicht mit aufgenommen. Nur sei erwähnt, dass bei allen untersuchten Salzen die Menge des gelösten Zinks mit der Dauer der Wirkung zunahm. Nach 1 Tag war immer nur wenig, nach 14 Tagen die folgenden Mengen aufgelöst. Die Zahlen, auch diejenigen für die Alkalinität, bedeuten Milligramme Zink.

	NaCl	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$BaCl_2$	K_2SO_4	$MgSO_4$
Aufgelöst. . .	11.2	14.8	15.2	17.2	13.2	12	8.8
Alkalinität . .	9.76	8	—	—	—	6.4	6.7
Abgeschieden	3.8	1.6	1.9	1.9	1.6	3.2	Spuren
Temperatur .	16—18°	14—25°	16—20°	16—20°	12—17°	14—25°	14—25°

	KNO_3	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4NO_3	$NaHCO_3$
Aufgelöst . . .	6.8	6	8	24	31.6	26	0
Alkalinität . .	schwach	schwach	schwach	11	15	13.4	—
Abgeschieden	Spuren	0	Spuren	0	0	0	0
Temperatur. .	10—16°	10—16°	15—20°	13—17.5°	13—16.5°	13—17.5°	12—17°

Resultate für die übrigen Carbonate (K_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$) und für Na_2HPO_4 wie für $NaHCO_3$.

Die Alkalinität ist also nahezu der Menge des gelösten Zinks äquivalent, wenn wir berücksichtigen, dass die Fehler der Analyse bei der Berechnung von 50 oder 100 Cc. auf 400 Cc. sehr vergrössert werden. Nur bei den Ammoniaksalzen war sie ungefähr die Hälfte. —

Die Chloride wirken also am stärksten auflösend, dann folgt K_2SO_4. Die Nitrate und $MgSO_4$ haben die schwächste Wirkung. Sehr stark ist sie für Ammonsalze. Die Resultate stimmen also überein mit denen, welche für gesättigte Lösungen erhalten sind (II.).

Mit Lösungen von Nitraten wurden noch Versuche angestellt zum Zweck, die Bildung von Reductionsprodukten zu untersuchen. Gladstone und Tribe haben durch ihre Untersuchungen dargethan, dass das Kupfer-Zink-Paar die Nitrate reducirt.[1]) Ich fand, dass auch reines Zink auf Nitrate reducirend wirkt, doch unter gleichzeitiger Entwickelung von Spuren von Wasserstoff. Eine gesättigte Lösung von Kalisalpeter, bei Abschluss der Luft mit Zink in Berührung, zeigte deutlich nach 8 Tagen einen Gehalt an Nitrit und auch Spuren von Ammoniak.

Auch mit einer Lösung von 1 pCt. konnten nach 8 Tagen Spuren von Nitriten in der Flüssigkeit entdeckt werden.

Durch die Carbonate und Na_2HPO_4 wurde kein Zink gelöst und kein Oxyd abgeschieden.

In 14 Tagen war das Löslichkeitsmaximum nicht erreicht (vgl. III). Bei den Chloriden und K_2SO_4 wurde das Zinkhydroxyd zum Theil abgeschieden; wurde aber die Flasche mit NaCl-Lösung wiederholt geschüttelt, so blieb es gelöst. Bei den schwächer wirkenden Nitraten und $MgSO_4$ wurden nur Spuren abgeschieden.

Aus den folgenden Zahlen für NaCl:

	nach 8 T.	14 T.	20 T.	25 T.	Temp.
Aufgelöst	7.2—6.9 Mgr.	14.4—16 Mgr.	22.4—23.2 Mgr.	23.2 Mgr.	18—22°
Abgeschieden	0	0	2—2.4 -	6—6.8 -	

geht hervor, dass das Maximum erreicht wird und zwar nach etwa 20 Tagen.

Die Zahlen für das gelöste Zink zeigen schliesslich ein bestimmtes Verhältniss zu den oben mitgetheilten Löslichkeitszahlen (vgl. III.).

V. Unreines Zink mit Salzlösungen ohne Sauerstoff und Kohlensäure.

In NaCl wurden gelöst nach 14 Tagen von schles. und galvan. Zink resp. 13.6 und 12 Mgr., Alkalinität 13.68 und 12.04 Mgr.; abgeschieden 4 und 4.8 Mgr. Temp. 16—18°. Geringe Mengen von anderen Metallen beschleunigen die Wirkung also nur wenig.

---

[1]) Diese Berichte XI, Heft 4.

VI. Einfluss des Sauerstoffs auf Zink in Chlornatriumlösung.

Bei diesen Versuchen konnte nur Sauerstoff, keine Kohlensäure, zutreten (II.). Schon am ersten Tage war das Zink angegriffen und oxydirt.

Nach 14 Tagen wurde gefunden:

	Reines Zink		Schles. Zink		Galvan. Zink		Belg. Zink
	Ohne O	Mit O	Ohne O	Mit O	Ohne O	Mit O	Mit O
Aufgelöst	11.2	21.6	13.6	28	12	28	28.0
Abgesch.	3.8	5.5	3.2	9.6	3.8	3.8	8.8
Temper.	16—18°	12—18°	16—18°	11—18°	16—18°	11—18°	11—18°

Für unreine Zinksorten schreitet die Oxydation also etwas schneller fort.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen für reines Zink und Chlornatriumlösung ohne Sauerstoff (IV.), so geht hervor, dass bei Zutritt von Sauerstoff zwei verschiedene Wirkungen stattfinden; einmal die Wasserzersetzung unter Bildung von Zinkoxyd und zweitens die Oxydation durch freien Sauerstoff, welche die Auflösung beschleunigt.

Die Lösung ist bald gesättigt mit Hydroxyd; dann geht aber, wie Versuche lehrten, die Oxydation weiter und es setzt sich Zinkhydroxyd ab.

Das blanke Zink wird durch die Salzlösung angegriffen und durch die Veränderung der Oberfläche befördert das Salz die Oxydation:

	Aufgelöst	Abgeschieden	Temp.
nach 8 Tagen	13.6—14.3	10.8—12	18—22°
- 14 -	18—20	18.8—20	-
- 20 -	21.2	24.4—26	-
- 25 -	21.2	28—29.6	-

VII. Einfluss der Kohlensäure der Luft auf Zink in Chlornatriumlösung.

Die Untersuchungen mit verschiedenen Zinksorten wurden wiederholt mit NaCl-Lösung von 1 pCt. bei Zutritt gewöhnlicher Luft. Aus diesen Versuchen ging hervor, dass durch Bildung von etwas Zinkcarbonat auf dem Zink die Auflösung sich einigermaassen verringert. Von reinem Zink mit Luft ohne Kohlensäure wurden nach 14 Tagen aufgelöst 21:5 Mgr., mit gewöhnlicher Luft nur 18 Mgr.

Die übrigen Zinksorten gaben ähnliche Resultate.

VIII. Wirkung von Luft und Salzlösungen auf Zink.

Die Versuche mit verschiedenen Salzlösungen wurden nun wiederholt unter Zutritt gewöhnlicher Luft. —

Bei den Chloriden wurde die Flüssigkeit schon am ersten Tage trübe und die Bildung von Oxyd nahm stark zu. Nach 14 Tagen:

	Aufgelöst	Abgeschieden	Temperatur
NaCl	18	viel	11—16°
KCl	16.4	15.1	14—25°
$BaCl_2$	18	17	12—16°.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen in IV. erhaltenen, so ergiebt sich, dass der Sauerstoff der Luft das Zink oxydirt und mehr Oxyd gelöst wird; dass aber mehr Oxyd gebildet wird als gelöst bleiben kann.

Die Salzlösung befördert die Oxydation, denn Wasser und Luft gaben in 14 Tagen nur 3.2 Mgr. an abgeschiedenem Oxyd, ausser den 3.6 Mgr. gelösten Zinks.

Kaliumsulfat gab ähnliche Resultate: bei 12—14° nach 14 Tagen aufgelöst 14 Mgr.; abgeschieden 14.5 Mgr.

Magnesiumsulfat aber löste wenig Zink auf und beförderte die Oxydation nur wenig.

Desgleichen die Nitrate KNO_3, $NaNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$; das Zink blieb nahezu blank, nur Spuren von Oxyd wurden abgeschieden. Es scheinen also die Nitrate die Oxydation durch freien Sauerstoff nur wenig zu befördern, denn es wurden in 14 Tagen:

durch die Salzlösung für sich	durch Sauerstoff für sich	durch die Salzlösung und Sauerstoff
6—8 Mgr. aufgelöst	3.6 Mgr. aufgelöst	8—12 Mgr. aufgelöst
	3.5 - abgeschieden	3.1—5.1 - abgeschieden.

Durch Vergleichung mit den Löslichkeitszahlen (III.) erhellt, dass nach etwa 14 Tagen das Maximum an aufgelöstem Zink erreicht wird.

Weiter ergab sich noch, dass in einer mit Zinkhydroxyd gesättigten Lösung die Oxydation fortfährt, aber nur sehr langsam. In mit Zinkhydroxyd gesättigten, vor der Kohlensäure der Luft geschützten Lösungen von NaCl und KNO_3 wurde blankes Zink gebracht; die Lösungen trübten sich und nach 14 Tagen hatten sich in der NaCl-Lösung nur 2.6 Mgr., in der Lösung von KNO_3 nur Spuren von Zinkoxyd abgesetzt, also viel weniger als bei dem am Schluss des VI. mitgetheilten Versuch, wo das Zink in der gesättigten Lösung (nach 20 Tagen) schon angegriffen war. Es scheint mir also, dass die Salzlösung nicht als solche die Oxydation befördert, sondern nur dadurch, dass sie das Zink angreift und diesem eine Oberfläche mittheilt, auf welche der freie Sauerstoff leichter einwirken kann.

Für die Carbonate und für Natriumphosphat wichen die Resultate wenig ab von denen, welche unter Abschluss der Luft erhalten wurden. Es wurde kein Zink gelöst, die Lösung bleibt völlig klar und nur auf dem Zink bildete sich eine Spur von Oxyd. Darin war CO_2 und bei dem Phosphat auch P_2O_5 enthalten. Es bildet sich also bei Zutritt von Sauerstoff eine dünne Schicht unlöslichen Carbonats oder Phosphats auf dem Zink und diese schützt das Metall

vor weiterer Einwirkung des Sauerstoffs. Es löste sich nichts, weil, wie sich gezeigt hatte, das Zinkhydroxyd in diesen Flüssigkeiten völlig unlöslich war.

Bei den Ammonsalzen wurde ebenfalls mehr Zink gelöst, wie ohne Zutreten der Luft; es bildete sich mehr Oxyd, aber dieses wurde gleich gelöst; die Lösung blieb auch nach längerer Zeit klar. Es wurden hier gelöst in:

NH_4Cl 32.4, $(NH_4)_2SO_4$ 42.8, $(NH_4)NO_3$ 30.4 Mgr.

Auch hier ist also der Einfluss der Dissociation sichtbar.

IX. Einfluss der Temperatur.

Folgende Zahlen lehren, wie schon aus allen bisher mitgetheilten Versuchen hervorgeht, dass auch die Temperatur starken Einfluss hat.

Nach 14 T.	NaCl			K_2SO_4			NH_4NO_3		
Temperatur	1–5,	11–16.5,	22–33°	1–5,	11–16.5,	22–33°	1–5,	11–16.5,	22–33°
Aufgelöst	6	18	22	4	14	20	13.2	27.6	36.

Auch blieb bei 1—5° das Metall mehrere Tage blank, bei 22—33° wurde schon am ersten Tage viel Oxyd abgesetzt.

X. Einfluss des Concentrationsgrades der Salzlösungen.

Aus den in II. und III. mitgetheilten Versuchen ergiebt sich schon, dass die Wirkung zunimmt bei steigender Concentration. Für einige Salze wurden noch Versuche genommen mit Lösungen von 1 pCt., $\frac{1}{100}$ pCt. und $\frac{1}{200}$ pCt.

Salze	NaCl			K_2SO_4		
Gr. Salz pr. Lt.	10	0.1	0.05	10	0.1	0.05
Aufgelöst. . . .	18	14.4	12	14	6 8	6.8
Abgeschieden .	viel	viel	wenig	viel	wenig	
Temperatur . .	11—16,	16—17,	16—16.5°	14—25,	12—14°	

Salze	NH_4NO_3			K_2CO_3		
Gr. Salz pr. Lt.	10	0.1	0.05	10	0.1	0.05
Aufgelöst. . . .	30.4	10.8	10	0	2.4	3.6
Abgeschieden .	Spuren	mehr		Spuren	wenig	mehr
Temperatur . .	13—17.5°	12—14°		14—16°	16—18°	

Die Resultate für KCl, $BaCl_2$ stimmten überein mit denen für NaCl, für die übrigen Carbonate und für das Phosphat mit denen für K_2CO_3. Bei Kaliumnitrat war die Wirkung für 1 pCt. und $\frac{1}{100}$ pCt. wenig verschieden. Die Wirkung nimmt also nicht der abnehmenden Concentration proportional ab.

Die Wirkung der Lösungen von $\frac{1}{100}$ und von $\frac{1}{200}$ pCt. zeigt nur einen sehr geringen Unterschied; nur bleibt bei Ammoniumnitrat das Zink in der meist verdünnten Lösung nicht mehr blank, weil das durch freien Sauerstoff gebildete Oxyd nicht mehr aufgelöst wird.

Für die Carbonate und das Natriumphosphat war diese Versuchsreihe sehr belehrend. In den verdünnteren Lösungen dieser Salze wurde nicht, wie bei den übrigen Salzen, weniger, sondern mehr Zink aufgelöst wie in den concentrirten. Bei concentrirten Lösungen blieb die Flüssigkeit klar, bei verdünnteren trübte sie sich und zwar wurde desto mehr Oxyd abgeschieden, je verdünnter die Lösung war. In diesen verdünnten Lösungen können also die Moleküle Zinkhydroxyd im Wasser gelöst bleiben ohne von den Molekülen Alkalicarbonat (oder -phosphat) präcipitirt zu werden. Nach etwa 2 Tagen wurden 3.6 Mgr. Zink aufgelöst, also gerade so viel als Wasser für sich auflöst (I.). Die Flüssigkeit trübte sich nun auch, weil das Carbonat oder Phosphat das Metall nicht mehr vor Oxydation schützten.

XI. Wirkung von Brunnenwässern auf Zink.

Die Salze, welche zu den mitgetheilten Untersuchungen dienten, können, wenige ausgenommen, in Brunnenwässern oder Meerwasser enthalten sein.

Die Versuche wurden aber noch für einige Brunnenwasser wiederholt und zwar wurden 4 Brunnenwasser untersucht, von welchen zwei im Gehalt an Carbonaten und zwei mehr im Gehalt an Sulfaten, Chloriden und Nitraten verschieden waren.

Die Wassersorten hatten folgende Zusammensetzung:

	Milligramme pro Liter			
	I	II	III	IV
Fester Rückstand (110°) . .	280	629	1220	550
Härte nach Clark	99	230	330	80
Chlor	27	21	129	151
Schwefelsäure	42	72	299	81
Salpetersäure	14	20	61	117
Ammon	höchst gering	Spuren	Spuren	4.5

Es konnte bei diesen Versuchen gewöhnliche Luft zutreten. Die Resultate waren wie folgt: Aufgelöst wurden:

bei I 6, bei II 2.4, bei III 0, und bei IV 12.4 Mgr.
- I wenig, - II und - III Spuren - - IV viel Oxyd

abgeschieden.

Also bei I (mit geringem Salzgehalt) lösten die Chloride, Sulfate und Nitrate 6 Mgr. Zink auf. Bei IV (mit ungefähr gleichem Gehalt an Carbonat, aber viel mehr Chlorid, Sulfat und Nitrat) ist die Wirkung zweimal stärker wie bei I. Bei II und III (mit mehr Carbonat) wurden von dem Zink nichts oder jedenfalls nur Spuren gelöst, sogar wenn, wie bei III, der Gehalt an Chloriden u. s. w. ebenso gross war wie bei I und bei IV.

Die Löslichkeit des Zinks in Brunnenwasser wird also bedingt durch das Verhältniss, das zwischen der Menge der Carbonate (und

Phosphate) und derjenigen der Chloride, Sulfate, Nitrate besteht. Unter den letzteren Salzen sind die Ammonsalze die schädlichsten, dann folgen die Chloride der alkalischen Erden, die Chloride und Sulfate der Alkalien. Harte Brunnenwasser wirken nicht auf Zink; weiche Wasser können einen nachtheiligen Einfluss haben. Auch im Regenwasser wird ein Gehalt an Ammonsalzen schädlich wirken.

XII.

Die Versuche von Millon, Lorin, Siersch und Post lehrten, dass gesättigte Lösungen von Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden, ohne Zutritt von Sauerstoff, Zink auflösen unter Entwickelung von Wasserstoff. Meine Versuche mit starken Lösungen von $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $MgCl_2$ haben diese Thatsache bestätigt.

Aus den Untersuchungen mit verschiedenen Chloriden in verdünnter Lösung ging hervor, dass Zink, auch in chemisch reinem Zustande, selbst in verdünnteren Lösungen (1 pCt.) ohne Zutritt von Sauerstoff sich löst; dass die gelöste Menge mit der Dauer der Wirkung zunimmt und wenigstens für Chlornatrium zeigte sich, dass diese auflösende Wirkung auch bei verdünnten Lösungen von einer Wasserstoffentwickelung begleitet ist.

Diese Resultate und die Thatsache, dass Platinchlorid, Kupfer oder Silber die Wirkung sehr befördern (vgl. I.), berechtigen nach meiner Ansicht zu dem Schluss, dass Zink in gesättigten wie auch in verdünnten Lösungen von Chloriden aufgelöst wird in Folge einer galvanischen Wirkung, und zwar kann diese auftreten entweder durch die Gegenwart von anderen Metallen, oder auch, wie bei reinem Zink, durch die verschiedene physikalische Beschaffenheit der Metalltheilchen.

Dass unreines Zink oder Zink mit anderen Metallen gemischt galvanische Ströme liefern kann bei Berührung mit Salzlösungen und dadurch das Wasser oder Salzlösungen zersetzt werden können, geht aus den Versuchen von Gladstone und L. Meyer hervor (vgl. II.). Marianini fand (II.), dass Chloride in Berührung mit Metallcombinationen die stärksten Ströme liefern, dann die Sulfate und die Nitrate die schwächsten.

Nun geht aus meinen Untersuchungen, und auch aus denen meiner Vorgänger für gesättigte Lösungen, hervor, dass auch Zersetzung stattfindet beim Gebrauch von reinem Zink. Auch bei reinem Zink können die Bedingungen erfüllt sein für das Entstehen von Strömen, wenn die Metalltheilchen eine verschiedene physikalische Beschaffenheit haben, wie Untersuchungen von Davy, de la Rive, Ritchie (II.) gelehrt haben. Nun dies wird der Fall sein bei Abwesenheit von Sauerstoff.

Ohne hier die physikalische Seite des Processes näher zu berühren, beruht, vom chemischen Standpunkte betrachtet, die Wirkung dar-

auf, dass eine concentrirte oder verdünnte Lösung von Chloriden der Alkalien oder alkalischen Erden, ohne Zutritt von freiem Sauerstoff, mit Zink Wasserstoff entwickelt und Zinkoxyd wird gelöst. Die Flüssigkeit wird alkalisch und die Alkalinität correspondirt ausser bei den Ammonsalzen ungefähr mit dem aufgelösten Zinkoxyd. Eine kleine Menge Zinkoxyd kann also mit $NaCl$, KCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ in Lösung bestehen und diese Menge hängt ab von der Verdünnung der Flüssigkeit, von der Temperatur und in geringerem Masse von dem Ueberschuss des Chlorids.

Wahrscheinlich kann man sich die Sache wie folgt vorstellen:

$$(n + 4)NaCl + Zn(OH)_2 = nNaCl + ZnCl_2 . 2NaCl + 2NaOH.$$

KCl und NH_4Cl bilden mit $ZnCl_2$ ebenso Doppelsalze; für diese ist die Erklärung dieselbe und die Resultate waren auch ziemlich gleich für $NaCl$, KCl, $BaCl_2$ und $CaCl_2$. $MgCl_2$ wirkt stärker, wahrscheinlich wegen der Neigung dieses Salzes zur Bildung eines Oxychlorides und von wässerigem $MgCl_2$ zur Dissociation. $CaCl_2$, welches ebenfalls ein Oxychlorid bildet, wirkt gleichfalls etwas stärker. Es ist übrigens unzweifelhaft, dass Lösungen von Salzen, welche in der Lösung mit Krystallwasser verbunden sind oder Oxychloride bilden, leichter Wasserstoff mit Zink entwickeln.

Kaliumsulfat (und Na_2SO_4 in gesättigter Lösung) gab gleiche Resultate, wie die Chloride; die Erklärung sollte demnach dieselbe sein. — $MgSO_4$ wirkt schwächer in allen Beziehungen.

Die Nitrate wirken auf gleiche Weise, aber alle Erscheinungen traten in weniger starkem Maasse auf.

Alkalicarbonat, -hydrocarbonat und -phosphat gaben sehr besondere Resultate; es wurde kein Zink gelöst und Nichts abgeschieden. Zinkhydroxyd war völlig unlöslich in diesen Salzlösungen (III.). Wenn also das Zinkoxyd, welches sich bei der Zersetzung des Wassers oder eines Salzes bilden würde, mit der Säure der Salzlösung ein unlösliches Zinksalz bildet, so findet keine Zersetzung statt.

Ammonsalze wirken stark auflösend auf Zink; das Metall bleibt blank; auch war die Löslichkeit in den 1proc. Salzlösungen viel grösser (III.). Die Wirkung ist stärker wie bei den Salzen der fixen Alkalien: erstens weil das Zinkoxyd diese Salze leichter zersetzt und zweitens weil die Ammonsalze in ihren Lösungen bis zu einem bestimmten Grade dissociirt sind.

Es ist also nach meiner Ansicht erlaubt, folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Zink zersetzt Salzlösungen in concentrirtem, wie in verdünntem Zustande ohne Zutritt von Sauerstoff unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Zinkoxyd.

2) Die Löslichkeit des Zinkoxyds in den Salzlösungen beschleunigt die Wirkung.

3) Zinkoxyd löst sich in Salzlösungen von 1 pCt. Gehalt und in noch mehr verdünnten Lösungen. Die Löslichkeit ist bei verschiedenen Salzen verschieden; bei Ammonsalzen ist sie am grössten. Sie scheint bedingt zu sein durch die Bildung von freiem Alkali, insoweit dieses mit einem Zinkdoppelsalz in Lösung bestehen kann, bei bestimmter Concentration und Temperatur. In Carbonaten ist Zinkhydroxyd wie Zinkcarbonat unlöslich. Die Löslichkeit des Zinkoxyds wird grösser mit steigender Concentration und mit steigender Temperatur.

4) Ist die Salzlösung mit Zinkoxyd gesättigt, so geht die Zersetzung noch weiter, aber das dann gebildete Zinkoxyd bleibt ungelöst. In dieser Hinsicht sind nur noch wenig Versuche angestellt; ich werde mich bemühen, später durch neue Versuche diese Sache zur Klarheit zu bringen.

5) Bei Zutritt von kohlensäurefreiem Sauerstoff wird das Zinkoxyd schneller gelöst, weil das Zink zugleich oxydirt wird. Das Salz befördert diese Oxydation, aber nicht als solches, sondern nur, weil es die Oberfläche verändert. Aus dies wird durch andere Versuche näher untersucht werden müssen.

6) Bei Zutritt der Kohlensäure der Luft wird die auflösende Wirkung einigermaassen verzögert wegen der Bildung von etwas basisch kohlensaurem Zink auf dem Metall.

7) Die zersetzende und auflösende Wirkung ist am stärksten für die Chloride und für Kaliumsulfat, schwächer für die Nitrate der Alkalien und des Bariums und für Magnesiumsulfat.

8) Auf Lösungen von Alkalicarbonat und von Natriumphosphat wirkt das Zink bei Abschluss der Luft nicht ein. — Tritt Sauerstoff hinzu, so wird bei Lösungen von 1 pCt. Gehalt gleichfalls wenig Zink gelöst, weil das Zink von dem gebildeten Zinkcarbonat oder -phosphat geschützt wird. In mehr verdünnten Lösungen aber wird etwas Zinkoxyd gelöst.

9) Die Wirkung wird stärker bei zunehmender Temperatur. Bei 0° ist sie sehr gering.

10) Ammonsalz-Lösungen nehmen mehr Zink auf als die Lösungen der Salze der fixen Alkalien. Das Zink bleibt blank und es wird Nichts abgeschieden, wenn auch Sauerstoff zutritt.

11) Harte Brunnenwasser wirken nicht auf Zink, selbst bei grösserem Gehalt an Chloriden und Sulfaten. Weiche Wasser lösen desto mehr auf, je mehr die Menge der Chloride, Sulfate und Nitrate diejenige der Carbonate und Phosphate übertrifft.

Zutphen, Laboratorium der Realschule.

238. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

[Mittheilung aus d. chem. Institut der Akademie der Wissenschaft. in München.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Den von mir bereits publicirten Mittheilungen über diesen Gegenstand mögen sich folgende Notizen noch anreihen. Ich bezwecke damit, dass mir die ungestörte Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes noch einige Zeit überlassen bleibt. Eine ausführliche Behandlung der wichtigsten von mir erhaltenen Resultate soll demnächst an anderer Stelle publicirt werden.

I. Bittermandelöl und Dimethylanilin.

Es wurde bereits (diese Berichte X, 1624) mitgetheilt, dass dem aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Körper die Formel $C_{23}H_{26}N_2$ zukommt. Seiner Bildungsweise gemäss ist er als Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu betrachten

$$\left(C_6H_5C\begin{cases}H\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}\right).$$

Die nahe Beziehung dieser Formel zu der des Leukanilins, welches von Emil Fischer und mir bekanntlich als Triamidotriphenylmethan erkannt wurde, liegt auf der Hand. Beide Körper sind Amidoderivate des Kohlenwasserstoffes. Wenn es daher noch gelingen würde, beim Tetramethyldiamidotriphenylmethan in den dritten vom Aldehyd herstammenden Benzolkern eine Amidogruppe einzuführen, so würde man ein tetramethylirtes Leukanilin haben. Bei der Nitrirung dieses Körpers wird jedoch kein Mononitroprodukt gebildet, sondern stets mehrfach nitrirte, wovon das Hexanitroprodukt am Leichtesten zu erhalten ist. Dasselbe bildet prachtvolle, goldgelbe Nädelchen, die bei 200° schmelzen.

Bei der Reduction dieses Nitrokörpers wurden stets dunkelgefärbte, stark basische Amidoprodukte erhalten, jedoch wenig einladend zu näherer Untersuchung.

Ich werde daher demnächst versuchen, ob es nicht möglich ist, vom Nitrobenzaldehyd oder Nitrobenzalchlorid ausgehend zum tetramethylirten Leukanilin zu gelangen. Benzalchlorid verhält sich tertiären Basen gegenüber dem Benzaldehyd, wie zu erwarten, völlig analog. Man erhält daraus mit Dimethylanilin ebenfalls Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Jedoch ist die Ausbeute daran nicht so günstig, wie aus Benzaldehyd, indem sich nebenbei eine Menge grüner Körper bildet.

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan ist, wie ebenfalls bereits mitgetheilt, dadurch ausgezeichnet, dass namentlich die alkoholischen

Lösungen seiner Salze sich zu schönen, blaugrünen Farbstoffen oxydiren. Diese grünen Farbstoffe, welche Seide und Wolle prachtvoll anfärben, werden noch leichter erhalten, wenn man sich gewisser Oxydationsmittel, wie Braunstein, übermangansaures Kali, chromsaures Kali etc. bedient. Die Farbstoffbildung bei diesen Körpern ist offenbar eine analoge, wie beim Uebergang des Leukanilins in Rosanilin, steht daher im engen Zusammenhang mit der Frage nach der Constitution des Rosanilins.

II. Furfurol und Dimethylanilin.

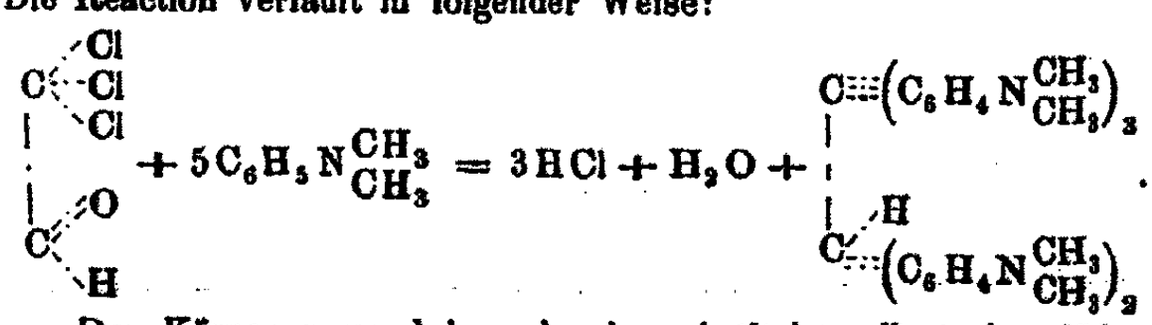
Auch über diesen Gegenstand ist schon kurz berichtet. Die entstehende Basis ist dem aus Benzaldehyd und Dimethylanilin gebildeten Körper völlig analog.

Die Analysen haben unzweifelhaft zur Formel $C_{21}H_{24}N_2O$ geführt. Diese zweisäurige Basis krystallisirt in fast farblosen Nadeln, die in nicht ganz reinem Zustande einen geblichrothen Stich besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 83°.

III. Chloral und Dimethylanilin.

Von den Aldehyden der Fettreihe habe ich bis dato nur die Einwirkung von Chloral studirt. Bei Anwendung dieses gechlorten Aldehyds tritt nicht nur der Aldehydsauerstoff in Reaction, sondern gleichzeitig die Chloratome. Es entstehen daher mehrere Produkte gleichzeitig, von welchen ich indess nur das Endprodukt der Reaction isolirt und im krystallisirten Zustand erhalten habe. Als Condensationsmittel diente auch in diesem Falle Chlorzink.

Der Analyse gemäss kommt dem so erhaltenen chlorfreien Körper die Formel $C_{42}H_{51}N_5 + H_2O$ zu. Er krystallisirt in farblosen Nadeln, denen jedoch häufig ein gelber Farbstoff hartnäckig anhaftet. Die Reaction verläuft in folgender Weise:



Der Körper muss daher als ein substituirtes Pentaphenyläthan betrachtet werden. Die Ausbeute ist wegen der gleichzeitigen Mengen schmieriger Produkte nicht besonders günstig. Sie beträgt etwa 5—8 pCt. des angewandten Chlorals.

Bei der Oxydation entsteht aus diesem Körper ein blauer Farbstoff.

IV. Benzhydrol und Dimethylanilin.

Sowie die Aldehyde sind auch die aromatischen Alkohole im Stande mit tertiären Basen Condensationsprodukte zu bilden.

Behandelt man ein Gemenge von Benzhydrol und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid in derselben Weise wie Hemilian bei der Synthese des Triphenylmethans verfahren ist (diese Berichte VII, 1203), so gelingt es leicht, beinahe quantitativ das erwartete Dimethylamidotriphenylmethan zu erhalten.

Das Letztere besitzt schwach basische Eigenschaften, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 132—133° schmelzen. Das Dimethylamidotriphenylmethan giebt im reinen Zustande mit Oxydationsmitteln behandelt keine färbenden Körper, wohl aber bilden sich bei seiner Darstellung in geringer Quantität Nebenprodukte, die bei der Oxydation violette Farbstoffe zu bilden im Stande sind.

Für die Theorie ergiebt sich daraus der Schluss, dass die Amidoderivate des Triphenylmethans erst dann im Stande sind Farbstoffe zu bilden, wenn in zwei von den vorhandenen Benzolringen je eine Amidogruppe substituirend eingetreten ist.

V. Säurechloride und tertiäre Basen.

Die Chloride der Phtalsäure und Salicylsäure sind dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erwärmen mit Dimethylanilin direct grüne Farbstoffe liefern, wie bereits vor längerer Zeit (diese Berichte IX, 1753 und X, 954) mitgetheilt. Während die Constitution des aus Phtalsäure entstehenden Produktes völlig klar ist, bin ich der Frage nach der Constitution des Saliceïns noch nicht näher gerückt. Ich will jedoch hierbei bemerken, dass sich die Farbstoffbildung nicht nur auf diese beiden Chloride erstreckt, sondern, dass wie es scheint, alle aromatischen Säurechloride mit tertiären Basen unter Farbstoffbildung in Wechselwirkung treten. Erwärmt man z. B. Benzoylchlorid mit Dimethylanilin, so entsteht der bereits von Michler und Dupertuis (diese Berichte IX, 1901) beschriebene, bei 55° schmelzende farblose Körper. Wenn man jedoch zu dem Gemenge von Chlorbenzoyl und Dimethylanilin Clorzink zusetzt, so entsteht schon beim schwachen Erwärmen ein prachtvoll grüner Farbstoff. Ueberhaupt ist die Bildung namentlich grüner Farbstoffe der verschiedensten Nüancen bei derartigen, den Phenolcondensationen völlig analogen Processen, eine Reaction, die ebenso charakteristisch, wie allgemein ist. Ueber die Theorie bei diesen Vorgängen hoffe ich bald weitere Mittheilungen machen zu können.

---

239. C. Liebermann u. O. Hörmann: Ueber das Glykosid der Gelbbeeren und den Rhamnodulcit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Zur Klärung der über die Farbstoffe der Gelbbeeren und des Quercitrons vorhandenen Widersprüche haben wir eine neue, andern Orts gelegentlich ausführlicher mitzutheilende, Bearbeitung des Gegen-

stands unternommen, bei welcher wir bezüglich des im Glykosid der Gelbbeeren enthaltenen Zuckers zu Resultaten gelangt sind, die von den bisher erhaltenen abweichen.

Zu unseren Versuchen benutzten wir Amasia-Gelbbeeren, welche Anfang 1872, also vor mehr als 6 Jahren von der Firma Wedel & Kroner bezogen und von Hrn. Dr. P. Magnus als *Rhamnus infectorius* bestimmt worden sind.

Zur Darstellung der in ihnen enthaltenen Glykoside und Farbstoffe werden die gepulverten Gelbbeeren mit ihrem 2½—3fachen Gewicht 90 pCt. Alkohols 1 Tag lang gekocht, die Lösung kochend filtrirt und mit derjenigen vereinigt, welche noch beim Pressen des extrahirten Rückstandes in der Schraubenpresse abfliesst. Nach 24stündigem Stehen scheiden diese Lösungen nicht unbeträchtliche Mengen eines bräunlichen, harzigen Glykosids nebst sehr wenig freiem Farbstoffe am Boden des Gefässes ab. Für die Reindarstellung des weiter unten als Xanthorhamnin bezeichneten Körper ist es wesentlich, diese harzigen Ausscheidungen, so lange sie sich bilden, durch Abgiessen von der Lösung zu trennen. Nach meist 2—3 Tagen scheidet nun die Letztere hellgelbe, blumenkohlartige Massen von Xanthorhamnin ab, die für sich gesammelt werden. Die alkoholischen Mutterlaugen werden dann durch mehrmaliges theilweises Abdestilliren des Alkohols langsam concentrirt und abwechselnd der Ruhe überlassen, so lange noch Abscheidungen von gelben Xanthorhamnin stattfinden. Die letzte dickliche Mutterlauge enthält dann nur verhältnissmässig geringe Mengen von Glykosid, welches nach Zusatz des doppelten Volums absoluten Alkohols gewonnen werden kann.

Von dem ersterwähnten harzigen Glykosid wird in der ausführlicheren Mittheilung Näheres angegeben werden.

Das hellgelbe, krystallinische Glykosid, welches den Gegenstand dieser Untersuchung bildet, bezeichnen wir nach dem Vorgange Gellatly's, der es zuerst in reinerem Zustand erhielt als Xanthorhamnin, es ist mit Schützenbergers α-Rhamnegin identisch.

Das Xanthorhamnin, welches schwammartig Flüssigkeit zurückhält wird erst durch Pressen, dann durch so oft wiederholte Krystallisationen aus Alkohol gereinigt, bis es sich frei von harzigen Beimengungen ausscheidet.

Dies ist nach zwei bis drei Krystallisationen, zwischen welchen das Ausgeschiedene abgesaugt und gepresst wird, der Fall. Die alkoholischen Mutterlaugen werden zur Extraktion neuer Mengen Gelbbeeren benutzt.

Die Gelbbeeren enthalten sehr bedeutende Mengen Glykoside. 3 Kilo derselben lieferten c. 185 Gr. harziges Glykosid und 183 Gr.

reines Xanthorhamnin[1]), also in Summa 12 pCt. Farbstoffglykoside, dagegen nur sehr geringe Mengen freien Farbstoffs.

Wir haben bisher im Ganzen 7 Kilo Gelbbeeren verarbeitet.

Die Eigenschaften des Xanthorhamnins stimmen mit den von Lefort[2]) für Rhamnegin und von Schützenberger für α-Rhamnegin angegebenen überein. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol scheidet es sich in hellgelben, blumenkohlartig gruppirten, mikroskopischen Nädelchen aus. In deutlichen Nadeln erhält man es, wenn man es in möglichst wenig Wasser löst und soviel Alkohol und dann Aether zufügt, dass eine gleichmässige, klare Lösung entsteht, beim langsamen Verdunsten derselben. Beim Erwärmen schmilzt es unter Aufbläben, dann erstarrt es um erst bei hoher Temperatur wieder zu schmelzen. Bei 130° wird das Gewicht constant. Die Analyse ergab für:

	a) lufttrockenes Xanthorhamnin	b) bei 180° getrocknetes Xanthorhamnin
C	51.0 pCt.	52.0 pCt.
H	6.2 -	5.4 -

und einen Trockenverlust des Ersteren von 7.7 pCt. im Mittel dreier Bestimmungen. Letzterer konnte demnach nicht Wasser sondern musste Alkohol sein. Eine grössere Portion (10 Gr.) des Glykosids, welche nach dem Lufttrocknen noch 4 Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, ergab denn auch beim Erhitzen auf 100° am absteigenden Kühler sehr deutlich Alkohol, welcher an seiner Brennbarkeit und durch die Jodoformprobe erkannt wurde.

Giebt man dem bei 130° getrockneten Glykosid vorläufig die mit den Analysen noch am besten vereinbare Formel $C_{24}H_{30}O_{15}$ (ber. 51.6 pCt. C und 5.3 pCt. H) — die wir jedoch durchaus nicht als die endgültige betrachten — so stimmt die Formel der lufttrocknen Verbindung auf $C_{24}H_{30}O_{15} + C_2H_6O$ (ber. 7,5 pCt. Verlust, 51.6 pCt. C und 6.0 pCt. H).

Xanthorhamnin vergährt nicht mit Hefe. Beim Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es leicht in Zucker und Rhamnetin gespalten, welches Letztere dabei in citronengelben, büschelförmig gestellten, mikroskopischen Nädelchen ausfällt. Kochende, verdünnte Essigsäure bringt diese Spaltung nicht alsbald hervor. Bemerkenswerth ist, dass auch hier analog dem in der Gruppe der Krappfarbstoffe Be-

[1]) Da Xanthorhamnin danach leichter als irgend ein anderes Glykosid in hinreichender Menge zu beschaffen ist, so dürfte es sich für Vorlesungsversuche zur Demonstration des Verhaltens der Glykoside vortrefflich eignen.

[2]) Die Angaben Leforts, dass dieser Körper kein Glykosid, sondern mit der durch Einwirkung von Schwefelsäure aus ihm entstehenden unlöslichen Verbindung isomer sei, hat bereits Schützenberger widerlegt.

kannten der Farbstoff viel stärker gefärbt ist und auch die Beizen viel besser anfärbt, als sein Glykosid.

Für Rhamnetin fanden wir die Eigenschaften bestätigt und übereinstimmend mit früheren Beobachtern 61.4 pCt. C und 4.2 pCt. H. Die Zahlen stimmen auf $C_{12}H_{10}O_5$ (ber. 61.5 pCt. C und 4.2 pCt. H) doch kann, wie auch Schützenberger hervorhebt, diese Formel nicht als definitiv gelten, so lange keine anderen Beweismittel vorliegen. Die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung und ihrer auch von uns dargestellten Acetyl- und Proprionylverbindungen liegen einander zu nahe und lassen zu viel verschiedene Formeln zu, um hierfür sichere Anhaltspunkte zu bieten.

Behufs Gewinnung des Rhamnetins und des Glykosidzuckers wurde so verfahren, dass 100 Gr. Xanthorhamnin in 700 Gr. H_2O gelöst mit 30 Gr. Schwefelsäure in 60 Gr. H_2O im Wasserbade erhitzt wurden. Die Zersetzung begann nach kurzer Zeit und war in 2 Stunden beendet. Mehrere Versuche lieferten übereinstimmend 41—42 pCt. trockenes Rhamnetin.

Ueber den als Spaltungsprodukt des Xanthorhamnins auftretenden Zucker gehen die Angaben der einzelnen Chemiker weit auseinander. Gellatly hielt ihn für Traubenzucker, Stein nennt ihn einen „gummiartigen Stoff" für den er indess später durch eine nicht gerechtfertigte indirekte Berechnung die Formel $C_{12}H_{22}O_9$ oder $C_{12}H_{20}O_8$ findet. Schützenberger erhielt einen „unkrystallisirbaren, stark zerfliesslichen wachsweichen" Zucker, welcher lufttrocken die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ bei 100° getrocknet $C_6H_{12}O_5$ besass und nannte ihn Rhamneginzucker. Wir finden einen schön krystallisirten Zucker von derselben Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ der ebenfalls bei 100° 1 Mol. H_2O verliert.

Ganz ähnlich divergirende Angaben, sind früher für den Glykosidzucker des Quercitrins gemacht worden. Während Rigaud einen später auch von Zwenger und Dronke erhaltenen, nur allmählig krystallisirenden Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{30}O_{15}$ fand, isolirten Hlasiwetz und Pfaundler 1863 einen neuen Zucker, den schön krystallisirenden Isodulcit, $C_6H_{14}O_6$. Hlasiwetz erklärte die unter sich abweichenden Beobachtungen durch die Annahme, dass Quercitrine mit verschiedenen Zuckerarten vorkämen.

Mit dem seither von keinem Chemiker wieder dargestellten Isodulcit theilt nun unser Zucker aus Xanthorhamnin nicht allein die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenschaften soweit, dass eine Identität beider nicht absolut ausgeschlossen erscheint. Da sich jedoch auch Abweichungen ergeben haben, über deren Bedeutung sich vor einer neuen Untersuchung des Isodulcits[1]) nicht entscheiden lässt, so

[1]) Herr Dr. Berend ist in meinem Laboratorium mit Ausführung derselben beschäftigt. L.

sind wir genöthigt unsern Zucker vorläufig als Rhamnodulcit von jenem zu unterscheiden.

Zur Darstellung des Glykosidzuckers wurde das Filtrat vom Rhamnetin mit reinem [1]) kohlensaurem Baryt (aus Barytwasser durch Kohlensäure gefällt) abgestumpft, filtrirt und auf dem Wasserbade zum dicken Syrup verdampft, der meist schon über Nacht glasglänzende Zuckerkrystalle abschied. Der noch flüssige Theil wird heiss in absolutem Alkohol gelöst, und dann ein Ueberschuss des Letzteren zugesetzt. Hierbei scheiden sich gelblich gefärbte, schleimige Flocken ab, von denen abfiltrirt wird. Diese bilden eine an der Luft zerfliessliche, nicht süss sondern ungemein fade schmeckende Masse, die obwohl dem Gewicht nach unbedeutend dennoch der Krystallisation sehr hinderlich ist. Beim Verdunsten des Alkohols erhält man von Neuem Zuckerkrystalle, doch ist es uns bisher nicht gelungen, sämmtlichen Zucker in krystallisirte Form überzuführen. Der krystallisirte Zucker wird durch Abpressen und durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser gereinigt. Aus je 50 Gr. Glykosid wurden sogleich 11—12 Gr., nach einigen Wochen weitere 7 Gr. krystallisirten Zuckers erhalten, während nach den unten folgenden Bestimmungen 29 Gr. Zucker gewonnen werden sollen.

Der krystallisirte Rhamnodulcit ist in Wasser und in Alkohol, selbst absolutem, löslich. Aus Letzterem krystallisirt er in hemiedrisch ausgebildeten tafelförmigen, aus Wasser in nach allen Seiten gut ausgebildeten Krystallen, die bei 92—93° schmelzen. Lufttrocken hat er die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ (gef. 39.82 und 39.39 pCt., 7.79 und 7.68 H; berechnet 39.56 pCt. C und 7.69 pCt. H). Beim Erwärmen schmilzt er und verliert bis 108° getrocknet ein Mol. Wasser (gef. 10.74 pCt., ber. 9.88 pCt. H_2O) indem er in $C_6H_{12}O_5$ übergeht, welches beim Erkalten zu einer spröden, glasartigen Masse erstarrt. Durch Auflösen in wenig Wasser kann man aus ihr wieder den krystallisirten Zucker darstellen. Der Geschmack des Rhamnodulcits ist sehr süss und angenehm. Mit Hefe gährt er nicht. In conc. SO_4H_2 löst er sich mit gelber Farbe; beim Kochen mit Barytwasser wird seine wässrige Lösung gelb.

Die Polarisationsebene dreht er schwach nach rechts, und zwar ergab sich die Drehung für eine Lösung, welche 26.04 Gr. Rhamnodulcit in 100 CC. Wasser enthielt im Soleil-Ventzke'schen Apparat bei 200 Mm. Rohrlänge und 17° C zu 4.2° oder

$$\alpha_D = +8.07.$$

Die Löslichkeit in Wasser wurde in drei Versuchen zu 57.1, 56.9 und 54.4 Th. Rhamnodulcit in 100 Th. H_2O gefunden.

---

[1]) Die Reinheit des kohlensauren Baryts ist wie diejenige des Glykosids eine Grundbedingung für die leichte Krystallisation des Zuckers. Bei Anwendung käuflichen $BaCO_3$ tritt dieselbe viel schwerer ein.

Fehling'sche Lösung reducirt Rhamnodulcit beim Erwärmen. 10 CC. Fehling'scher Lösung entsprechend 0.05 Gr. Traubenzucker zeigen 0.052 Gr. Rhamnodulcit an. Durch Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls wurde in einem zweiten Versuch 0.0519 Rhamnodulcit = 10 CC. Fehling'scher Lösung gefunden.

Die Krystallformen des Rhamnodulcits sind nach Messungen des Herrn Prof. Hirschwald, die später ausführlicher veröffentlicht werden sollen, mit denen des Rohrzuckers, welche Reuss als am Isodulcit auftretend angiebt, nicht identisch.

Ein Vergleich des Vorstehenden mit Hlasiwetz und Pfaundler's Angaben über den Isodulcit aus Quercitrin zeigt, dass in der Zusammensetzung, dem Wasserverlust, der Gährungsunfähigkeit mit Hefe, der Grösse des Reductionsvermögens für Fehling'sche Lösung (Hlasiwetz und Pfaundler fanden 0.053 Isodulcit = 10 Cc. Fehling'scher Lösung) und dem Rechtsdrehungsvermögen beider Zucker (Hlasiwetz und Pfaundler fanden + 7.62) Uebereinstimmung herrscht. Dagegen weichen einige der gefundenen Zahlenwerthe ab. Hlasiwetz und Pfaundler fanden den Schmelzpunkt zu 105—110°, die Löslichkeit in Wasser = 47,1 Th. Zucker auf 100 Th. H_2O und die Krystallform — nach Messungen von Reuss — mit der des Rohrzuckers übereinstimmend. Die Unterschiede scheinen gross genug um ein vorläufiges Auseinanderhalten der sonst sehr ähnlichen Zucker zu rechtfertigen.

Die Unterschiede des Rhamnodulcits und des Rhamneginzuckers von Schützenberger sind schon wegen der Unkrystallirbarkeit des Letzteren, dann aber auch im Drehungsvermögen grösser als die vorigen.

Demnach muss eine definitive Entscheidung über die Identität aller drei Zucker zwar vorläufig unterbleiben. Wir haben aber schon angeführt, dass unser Glykosid dem Schützenberger's vollkommen gleicht, und daher eine Verschiedenheit der Zucker nicht sehr wahrscheinlich ist. Ferner haben auch wir bisher nur ungefähr zwei Drittel des im reinen Glykosid enthaltenen Zuckers krystallisirt erhalten, und doch macht das Letztere ganz den Eindruck einer einheitlichen Substanz. Es müssen also entweder schon zwei Zuckerarten in demselben Xanthorhamninmolekul sich vorfinden, oder der Zucker wird bei der Operation der Spaltung des Glykosids wenigstens theilweise modificirt. Letzteres scheint auch nach direkten Versuchen mit reinem Rhamnodulcit, die übrigens noch der Erweiterung bedürfen, zum Theil der Fall zu sein.

Was die Menge des im Xanthorhamnin enthaltenen Zuckers anbetrifft, so haben wir sie durch directe Wägung des bei 105° getrockneten Zuckers aus gewogenen Xanthorhamninmengen zu 58.0 pCt. $C_6H_{14}O_6$ und durch Titriren mit Fehling'scher Lösung im Mittel

zweier übereinstimmender Beobachtungen zu 56.3 pCt. $C_6H_{14}O_6$ gefunden.

Die Summe des Rhamnetins und des Rhamnodulcits beträgt demnach ungefähr 100 pCt. und führt zu dem ziemlich unwahrscheinlichen Schluss, dass die Zersetzung des Glycosids ohne Zutritt von Wasser stattfinden müsste. Hierbei ist aber noch die Gesammtmenge des Zuckers als Rhamnoldulcit $C_6H_{14}O_6$ angenommen und daher die Berechnung der Gleichung noch von der Untersuchung des nicht krystallisirten Theils des Zuckers abhängig.

Bezüglich des oben erwähnten, harzigen Glycosids bemerken wir noch beiläufig, dass es bei der Zersetzung mit Schwefelsäure einen bräunlichen, syrupartigen Zucker giebt, aus dem sich erst nach mehrwöchigem Stehen einige Krystalle auszuscheiden beginnen. Durch Hefe geräth dieser Zucker langsam in Gährung und er reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Die vorstehende Untersuchung zeigt, dass auch bezüglich des oder der Zucker sich die auch sonst so ähnlichen Glycoside und Farbstoffe des Quercitrons und der Gelbbeeren sehr nahe stehen. Dennoch ist an eine Identität, wie sie Hlasiwetz zwischen Quercitrin und Xanthorhamnin und Quercetin und Rhamnetin vermuthete, und gegen die sich bereits Bolley zweifelnd und Schützenberger ablehnend ausgesprochen haben, nicht zu denken, wenn man beide Gruppen von Verbindungen, wie wir es thaten, direct mit einander vergleicht. Man braucht zu dem Zweck nur die Löslichkeitsverhältnisse ins Auge zu fassen; Xanthorhamnin löst sich spielend in kaltem, Quercitrin nur in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten der Lösung sofort in deutlichen, seideglänzenden Nadeln aus; Rhamnetin löst sich kaum, Quercetin viel leichter im Alkohol. Hinsichtlich der Löslichkeit nähert sich allerdings der Farbstoff aus dem harzigen Glycosid dem Quercetin.

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

---

240. B. Rathke: Ueber Phenylsulfocarbaminsäure.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Erwärmt man ein Gemisch von Anilin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, in Alkohol gelöst, unter Zusatz von Kalihydrat, so wird wie Weith gezeigt hat, Diphenylschwefelharnstoff erhalten; die Wirkung des Kali besteht zunächst nur in einer Bindung des austretenden Schwefelwasserstoffs, welche die Reaction zwischen CS_2 und Anilin ausserordentlich erleichtert, so dass sie bereits in einer Stunde in der Hauptsache vollendet ist. Wenn man aber die Erwärmung viele Stunden fortsetzt und zumal wenn man nicht gleiche Moleküle Anilin und Kali, sondern einen namhaften Ueberschuss des letzteren ange-

wendet hat, so bemerkt man, dass die Menge des in der Mischung enthaltenen Schwefelkohlenstoffs immer mehr abnimmt und zuletzt durch Zusatz von Wasser nur noch eine geringe Trübung hervorgebracht wird. Die Flüssigkeit, welche eine tiefrothe Farbe angenommen hat, hinterlässt bei freiwilliger Verdunstung eine dickflüssige Lösung, aus welcher sich nur sehr langsam ein gelbes Salz in undeutlichen Krystallkrusten absetzt. Durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser erhält man es in zuweilen gut ausgebildeten und grossen Krystallen, welche aber immer viel Mutterlauge einschliessen und dadurch eine tiefrothe Farbe erhalten, welche erst bei längerer Aufbewahrung, schneller nach Zerkleinerung, in die der reinen Substanz zukommende hellgelbe Färbung übergeht in Folge einer freiwilligen Zersetzung der rothgefärbten Verunreinigung. Eine völlige Reinigung des in der angegebenen Weise erhaltenen Salzes wird sehr erschwert durch seine ausserordentlich grosse Löslichkeit selbst in kaltem Wasser, seine Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, und seine leichte Zersetzbarkeit durch Oxydation sowohl als auch schon durch blosses Erwärmen seiner Lösung. Die Eigenschaften des Salzes lassen keinen Zweifel darüber, dass es phenylsulfocarbaminsaures Kali ist, entstanden nach der Gleichung:

$$CS_2 + NH_2 . C_6H_5 + KHO = C_6H_5 . HN - CS - SK + H_2O.$$

Die Mutterlauge enthält hauptsächlich sulfokohlensaures Kali (daher ihre rothe Farbe) und kohlensaures Kali, entstanden durch wechselseitige Einwirkung von CS_2 und Kali, welche im Ueberschuss angewendet worden waren.

Viel leichter erhält man das Salz rein, wenn man gleiche Moleküle von xanthogensaurem Kali und Anilin in Alkohol gelöst am Rückflusskühler 3 bis 4 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten, mehr noch nach theilweisem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen mit Wasser, scheiden sich beträchtliche Mengen von Diphenylsulfoharnstoff aus. Aus dem in gelinder Wärme eingeengten Filtrat krystallisirt phenylsulfocarbaminsaures Kali, die Mutterlauge enthält neben dem Rest desselben sulfokohlensaures Kali. Die neben einander hergehenden Reactionen können durch folgende Gleichungen interpretirt werden:

1) $C_2H_5.O - CS - SK + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . NH - CS - SK + C_2H_5 . OH.$

2) $C_2H_5 . O - CS - SK + 2NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . NH - CS - NH . C_6H_5 + C_2H_5 . OH + KHS.$

3) $C_2H_5 . O - CS - SK + KHS = SK - CS - SK + C_2H_5 . OH.$

(Die Summe dieser Gleichungen erfordert gleiche Moleküle von Anilin und xanthogensaurem Kali, wie sie auch zur Anwendung gekommen sind.) Wenn bei der Reaction zwischen CS_2, Anilin und Kali der anfangs reichlich entstandene Diphenylsulfoharnstoff allmälig wieder verschwand, so ist das zu erklären durch die Einwirkung des (aus

den Ueberschüssen von CS_2 und KHO) in allmälig wachsender Menge entstehenden sulfokohlensauren Kalis:

$$C_6H_5 . HN \cdots CS \cdots NH . C_6H_5 + KS \cdots CS \cdots SK = 2\, C_6H_5\, HN \cdots CS \cdots SK,$$

eine Reaction, welche nur bei starkem Ueberschuss des K_2CS_3 sich vollendet, während sie anderenfalls auch in umgekehrtem Sinne verläuft, denn werden reine wässerige Lösungen des Kalisalzes gekocht, so scheidet sich eine nicht unbeträchtliche Menge des Harnstoffs aus.

Zur Reinigung wird das Salz in möglichst wenigem lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich durchsichtige, monoklinische Krystalle aus, von goldgelber Farbe, welche aber nach dem Zerdrücken und Abpressen in der Kälte fast farblos erscheinen, jedoch schon durch die Wärme der das Glas berührenden Hand wieder vorübergehend eine gelbe Farbe annehmen. Das Salz schmilzt bereits zwischen 60 und 70° im Krystallwasser. Es löst sich weniger als in dem gleichen Gewicht kalten Wassers klar auf, wird sie aber erwärmt, so trübt sich die Lösung schon unter der Kochhitze durch Ausscheidung von Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl. Diese und alle anderen Zersetzungen der Salze wie der freien Säure erklären sich daraus, dass die Säure leicht je nach den Umständen in zwei verschiedenen Richtungen sich spaltet, wie es durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:

$$C_6H_5 . HN \cdots CS \cdots SH = (CS)N . C_6H_5 + H_2S$$
$$C_6H_5 \cdots HN \cdots CS \cdots SH = NH_2 . C_6H_5 + CS_2.$$

Durch Vereinigung von Phenylsenföl und Anilin tritt sodann Diphenylsulfoharnstoff auf neben dem Rest derjenigen dieser beiden Componenten, welche in grösserer Quantität sich gebildet hatte.

Bleibt das gepulverte Salz an der Luft liegen, so riecht es fortwährend stark nach Phenylsenföl, welches in einigen Tagen in beträchtlicher Menge aus dem Salze erzeugt wird, dadurch, dass aus demselben KHS herausgenommen wird, indem es sich zu unterschwefelsaurem Kali oxydirt, welches in dem wässerigen Auszug leicht durch Zusatz einer Säure nachgewiesen werden kann. Gleichzeitig entsteht auch etwas des Schwefelharnstoffs.

Fügt man zu der Lösung des Kalisalzes ein Schwermetallsalz (z. B. $CuSO_4$) und kocht, so bildet sich Schwefelmetall, während Phenylsenföl abdestillirt.

Aus der Lösung des Kalisalzes durch Zusatz einer Säure die freie Phenylsulfocarbaminsäure darzustellen, gelingt nicht; dieselbe zerfällt beim Erhitzen sofort, aber theilweise auch in der Kälte sogleich in CS_2 und $NH_2 . C_6H_5$, und zwar geschieht dieses selbst dann, wenn eine zur völligen Abscheidung der Säure weitaus unzureichende Menge von Salzsäure angewendet wurde.

Die beiden letzten Reactionen sind eine genaue Wiederholung der von A. W. Hofmann (diese Ber. I, 170) an der Aethylsulfocarbaminsäure beobachteten und für diese Klasse von Verbindungen in hohem Grade charackteristischen Spaltungen.

Obgleich dieses Verhalten über die Natur des hier beschriebenen Salzes keinen Zweifel übrig lässt, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, seine Deutung durch einige Zahlen zu stützen. Bei der Analyse stellte sich heraus, dass es, obgleich deutlich alkalisch reagirend, ein saures Salz ist. (Bei Aufstellung der oben gegebenen Reactions-Gleichungen wurde um der grösseren Einfachheit willen von diesem Umstande abgesehen; derselbe ändert weiter nichts, als dass in der Lauge-Aetzkali, nach längerem Stehen an der Luft kohlensaures Kali enthalten ist, welches letztere dann auch leicht nachgewiesen werden konnte.)

Zu den verschiedenen Bestimmungen wurde Salz von derselben Darstellung und in möglichst frischem Zustande, nach blossem Abpressen zwischen Fliesspapier verwendet. Alles Erwärmen, wie auch längeres Verweilen an der Luft oder über Schwefelsäure musste vermieden werden. Der Gehalt an Krystallwasser kann daher kaum ganz sicher verbürgt werden. Die Analysen führen zu der Zusammensetzung:

$$C_7H_6NS_2K + C_7H_6NS_2H + 14H_2O$$

Es wurden gefunden 4.42 N, 6.48 K, 20.97 S (nach Carius bestimmt); berechnet 4.46 N, 6.23 K, 20.78 S.

Eine charakteristische Reaction giebt die Lösung des Salzes mit Kupfervitriol. Es entsteht zuerst ein schwarzer Niederschag, der aber bei vorsichtigem Erhitzen oder allmälig auch in der Kälte gelb wird und sich nun auch binnen 24 Stunden nicht weiter verändert. Erst beim Kochen (zumal bei Anwesenheit von überschüssigem Kupfervitriol) findet die Spaltung in Phenylsenföl und Schwefelkupfer statt.

Erhitzt man das Kalisalz vorsichtig im Röhrchen, so verliert es zunächst das Krystallwasser, dann bildet sich Diphenylschwefelharnstoff.

Es mögen schliesslich folgende Umsetzungen hier eine Stelle finden, welche noch einiges Interesse zu bieten scheinen. — Die wässerige Lösung des Kalisalzes vermag eine grosse Quantität Anilin aufzulösen, was sich daraus erklärt, dass es ein saures Salz ist. Kocht man so dann, so scheidet sich Diphenylschwefelharnstoff aus, während H_2S entweicht. — Fügt man zu der gelben Lösung des Kalisalzes eine Lösung von schwefelsaurem Anilin mit der Vorsicht, dass ein grösserer Ueberschuss davon vermieden wird, so erhält man in der Kälte eine hell gefärbte, nur sehr wenig getrübte Flüssigkeit, die auch nach mehreren Tagen noch grossentheils unverändert ist, und in der das saure Anilinsalz angenommen werden darf. Kocht man aber, so zerfällt dasselbe in die Spaltungsprodukte des neutralen Anilinsalzes und der freien Säure, nämlich in Diphenylharnstoff und

H_2S einerseits, in Anilin und CS_2 anderseits. Ebenso wie das Anilinsalz verhält sich das Ammoniaksalz. Vermischt man die Lösung des Kalisalzes mit einem starken Ueberschuss von Chlorammonium und kocht, so entweicht viel CS_2 und NH_3, es scheiden sich Anilin und Diphenylschwefelharnstoff aus, und die Lösung enthält Schwefelammonium.

Bei dieser, wie bei der nachfolgend mitgetheilten Untersuchung erfreute ich mich der wirksamen Hülfe des Hrn. E. Herbst, dem ich dafür zu bestem Danke verflichtet bin.

---

241. B. Rathke: Ueber geschwefeltes Dicyandiamin.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Wird dem Schwefelharnstoff $CS(NH_2)_2$ in Lösung Schwefelwasserstoff entzogen, indem man Oxyde von Schwermetallen darauf einwirken lässt, so entsteht bekanntlich Cyanamid. Wendet man aber gewisse andere Mittel an, so verlieren je zwei Moleküle des Harnstoffs nur ein Molekül H_2S oder — anders ausgesprochen — es verbindet sich jedes Molekül Cyanamid sogleich bei seiner Entstehung mit einem Molekül Schwefelharnstoff. Es entsteht so nach der Gleichung

$$2CS(NH_2)_2 - H_2S = C_2SN_4H_6$$

eine Verbindung, welche mit dem sulfocyansauren Guanidin isomer ist, eine Base, welche mit einem Molekül einbasischer Säuren wohlcharakterisirte Salze bildet und durch Entziehung von H_2S glatt in Dicyandiamid $C_2N_4H_4$ übergeht. Sie ist demnach als ein Dicyanamin $C_2N_4H_6O$ anzusehen, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, und es kommt ihr somit folgende Constitution zu:

$$NH_2 . CS . NH . C \equiv \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$$

Ich habe diese Verbindung zuerst erhalten durch Einwirkung des vor einigen Jahren von mir beschriebenen Sulfocarbonylchlorids $CSCl_2$ auf Schwefelharnstoff. Dasselbe nimmt hier H_2S heraus, indem es damit zu CS_2 und HCl sich umsetzt:

$$CSCl_2 + H_2S = CS_2 + 2HCl.$$

Da das $CSCl_2$ eine sehr mühsam darzustellende Substanz ist, so suchte ich nach anderen Mitteln, die in Rede stehende Verbindung zu gewinnen, und fand ein solches in dem Phosphorchlorid. Es mögen deshalb über die Anwendung des Sulfocarbonylchlorids hier nur wenige Worte Platz finden.

Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr $CSCl_2$ mit mehr als 3 Molekülen Schwefelharnstoff mehrere Stunden auf 100 bis 110°, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit und besteht jetzt wesentlich aus CS_2. (Wendet man mehr $CSCl_2$ an, so bleibt dessen Ueberschuss

ohne Wirkung.) Das Rohr öffnet sich ohne Druck, da der entstandene Chlorwasserstoff theils an die neue Basis, theils an Schwefelharnstoff gebunden ist. Die nach Abgiessen des CS_2 bleibende feste, aufgequollene, tief roth gefärbte Masse löst sich in Wasser (bis auf etwas zurückbleibenden Schwefel) mit rother Farbe auf. Die Lösung enthält ganz die gleichen Produkte, wie die, weche bei Anwendung von PCl_5 erhalten wird und deren Verarbeitung unten besprochen werden soll; nur ist es hier noch nöthig, die färbenden Verunreinigungen durch Tierkohle zu entfernen.

Um durch ein leichter zugängliches Reagens die neue Verbindung darzustellen, lässt man, wie bemerkt, PCl_5 auf Schwefelharnstoff einwirken. Freilich ist hier die Ausbeute eine sehr viel schlechtere, als bei Anwendung von $CSCl_2$, und man muss schon etwa ein Pfund Schwefelharnstoff in Arbeit nehmen, um eine einigermassen nennenswerthe Menge des Produktes zu erhalten. — Man darf annehmen, dass die Hauptreaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$3\,CS(NH_2)_2 + PCl_5 = C_2SN_4H_6, HCl + CS(NH_2)_2, HCl + PSCl_3.$$

Es wurde daher auf 3 Moleküle des Harnstoffs 1 Mol. PCl_5 angewendet. Man mischt aufs Innigste und erhitzt in einem geräumigen Kolben mit Ableitungsrohr im Paraffinbade, indem man Sorge trägt, die Temperatur nur sehr langsam zu steigern und nicht über 100° kommen zu lassen. Auf dieser Höhe erhält man sie 5 bis 6 Stunden. (Die entweichenden Dämpfe wurden durch kaltes Wasser streichen gelassen, in welchem sie sich fast vollständig verdichteten; das Wasser hatte reichliche Mengen von HCl aufgenommen, darunter hatte sich etwas Schwefelkohlenstoff angesammelt.) Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kolbens zerkleinert und zur Beseitigung des $PSCl_3$ mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, darauf in kaltem Wasser gelöst und von einem gelben, amorphen Rückstande getrennt, dessen Menge nicht sehr erheblich war. Diese Lösung enthält noch ziemlich viel Phosphor, wahrscheinlich in Gestalt von Thiophosphorsäuren. Beim Eindampfen scheidet sie Schwefel in krystallinisch erstarrenden Tropfen aus, und enthält jetzt Phosphorsäure. Die weiteren Bestandtheile sind hauptsächlich: grosse Mengen von salzsaurem Schwefelharnstoff, welcher in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich ist; das noch leichter lösliche Salz des Thiodicyandiamins in vergleichsweise geringer Menge; etwas Salmiak; endlich eine gelbe, mikrokrystallinische Substanz, welche obgleich in reinem Wasser fast unlöslich, doch in den Lösungen obiger Salze auch in der Kälte gelöst bleibt. Letztere konnte schon an ihrem charakteristischen Verhalten gegen Reagentien leicht als Persulfocyansäure erkannt werden; eine Stickstoffbestimmung ergab 19.09 pCt N (ber. 18.67.)

Die Aufarbeitung der Lösung, bei welcher es sich besonders um die durch blosse Lösungsmittel nicht zu erreichende Trennung des Thiodicyandiamins vom Schwefelharnstoff handelt, ist etwas umständlich. Sie wurde stark eingedampft, so dass beim Erkalten der grössere Theil des salzsauren Schwefelharnstoffs auskrystallisirt. Diese Krystallisation (A) wurde auf dem Saugfilter von der Mutterlauge (B) getrennt, welche den grösseren Antheil des wesentlichen Produktes enthält. Doch wurde auch aus A durch wiederholtes Umkrystallisiren und jedesmaliges Sammeln der letzten Laugen noch ein namhafter Antheil herausgezogen. Die Flüssigkeit B wird mit heissgesättigtem Barytwasser oder (in diesem Fall ohne sie zu verdünnen) mit Ammoniak bis zu alkalischer Reaction versetzt. Es fällt dadurch die Phosphorsäure als Barytsalz oder schwerlösliches Ammoniaksalz aus und gleichzeitig wird dem Sulfoharnstoff die Salzsäure entzogen, wodurch seine Löslichkeit vermindert und sein Krystallisationsvermögen erhöht wird, so dass er durch fractionirtes Krystallisiren grösstentheils beseitigt werden kann. Dabei entfernt man (hier wie bei A) zugleich nach Möglichkeit die Persulfocyansäure, welche den auskrystallisirenden Salzen sich beimischt und, wenn diese in kaltem Wasser gelöst werden, fast vollständig zurückbleibt.

In dieser Weise concentrirt man die werthvollen Substanzen möglichst in den letzten Laugen, mit der Vorsicht, dass keine nennenswerthen Mengen davon in den Krystallisationen verloren gehen, indem man sich hierbei von unten noch zu erwähnenden sehr empfindlichen Reactionen derselben leiten lässt. Die weitere Trennung kann sodann auf zwei verschiedenen Wegen geschehen, die beide etwa gleich gut zum Ziele führen.

Entweder man versetzt die noch (durch Ammoniak oder Baryt) alkalische Flüssigkeit mit einer heiss gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammoniak, dann mit Oxalsäure bis zur stark sauren Reaction, kocht auf und lässt erkalten. Es scheidet sich dann das schwerlösliche oxalsaure Thiodicyandiamin in Kryställchen aus. Durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren mit heissem Wasser wird es von oxalsaurem Ammoniak, wie von oxalsaurem Baryt getrennt.

Oder man gewinnt aus der Lösung das zwar sehr leicht lösliche aber sehr krystallisationsfähige Chlorwasserstoff-Salz, nachdem man zuvor den Schwefelharnstoff entfernt hat. Zu diesem Zweck säuert man mit Salzsäure an und trägt in die stark verdünnte, kochende Lösung feuchtes Chlorbei ein, so lange es sich noch löst. Beim Erkalten scheidet sich eine in der Kälte fast unlösliche Verbindung des Sulfoharnstoffs mit Chlorblei in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Man trennt dieselbe durch eine Saugfilter, ohne zu waschen, da sie durch Wasser zu einem kleinen Theil zersetzt werden und dadurch wieder etwas Harnstoff in das Filtrat gelangen würde. Letzteres

wird auf ein kleines Volumen eingedampft, nochmals mit etwas Chlorblei gekocht und nach der Filtration im Wasserbade zur Trockne gebracht. Kocht man jetzt mit starkem Weingeist aus, lässt erkalten und filtrirt, so bleibt Clorammonium und phosphorsaures Ammoniak, oder — wenn die Phosphorsäure durch Baryt entfernt wurde — Chlorbarium zurück. Die alkoholische Lösung, nachdem sie in eine wässerige verwandelt und sehr stark concentrirt worden ist, giebt bei freiwilliger Verdunstung schöne und verhältnissmässig grosse Krystalle der salzsauren Tiobase, meistens noch durch etwas Persulfocyansäure gelb gefärbt, in welchem Falle sie noch einmal in wenigem kaltem Wasser gelöst werden müssen.

Die freie Basis erhält man aus dem oxalsauren Salz, indem man dieses in vielem kochendem Wasser löst, die Oxalsäure durch Barytwasser, den Ueberschuss des Baryt durch Kohlensäure ausfällt. Aus der kochend concentrirten Lösung schiessen beim Erkalten oder bei freiwilliger Verdunstung glasglänzende, durchsichtige (zuweilen auch emailartig weisse) Kryställchen des monoklinischen Systems an, welche nicht ein kohlensaures Salz, sondern die freie Basis sind. Sie sind in kaltem Wasser mässig leicht, in Alkohol schwer löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Wird die Base über 100° erhitzt, so schmilzt sie und geht dabei vollständig in das mit ihr isomere sulfocyansaure Guanidin über.

Sehr characteristisch ist das Verhalten gegen Silbersalz. Fügt man solches zu der Lösung hinzu, so fällt selbst in der Kälte augenblicklich Schwefelsilber nieder. Giebt man nun einen reichlichen Ueberschuss der Silberlösung und etwas Salpetersäure hinzu, so scheiden sich zarte Nädelchen der äusserst schwerlöslichen Verbindung von Dicyandiamid mit salpetersaurem Silber aus; es wurde deren Natur auch durch eine Silberbestimmung festgestellt. Die Constitution der schwefelhaltigen Base lässt sich so durch einen recht eleganten qualitativen Versuch nachweisen, sie zerfällt durch Silbersalz glatt in Schwefelwasserstoff und Dicyandiamid:

$$C_2N_4H_6S = H_2S + C_2N_4H_4.$$

Das gleiche Verhalten zeigen auch die Salze, sogar in angesäuerter Lösung; es ist daher leicht, die neue Verbindung auch neben Schwefelharnstoff aufzufinden, welcher in saurer Lösung mit $AgNO_3$ kein Schwefelsilber erzeugt. Bei ihrer Trennung vom Schwefelharnstoff durch theilweises Auskrystallisiren des letzteren ist es gut, sich durch diese Probe vor Verlusten zu schützen. — Bei Anwendung einer ammoniakalischen Lösung von $AgNO_3$ verläuft die angeführte Reaction quantitativ, sie wurde daher bei der Analyse der Base sowohl als ihrer Salze zur Bestimmung des Schwefels benutzt.

Wie Silbersalz, so wirken auch die Salze anderer Schwermetalle entschwefelnd, theils schon in saurer, theils nur in alkalischer Flüssig-

keit. Bleisalze z. B. sind in sauren Lösungen ohne Wirkung, wodurch die oben erwähnte Beseitigung des Schwefelharnstoffs als Chlorblei-Verbindung ohne Verluste an der Thiobase ausführbar wird.

Zur Analyse durfte die Base nur über Schwefelsäure getrocknet werden, weil bei 100° schon eine geringe Umwandelung in rhodanwasserstoffsaures Guanidin beginnt. Sie ist wasserfrei; die gefundenen Zahlen passen auf die Zusammensetzung $C_2H_6N_4S$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	20.33	20.21
H	5.09	5.25
N	47.45	47.23
S	27.13	27.62.

Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet, schöne, glasglänzende flächenreiche Krystalle des rhombischen Systems, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Es reagirt sauer. Es ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $C_2H_6N_4S, HCl$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	15.53	15.44
H	4.53	4.76
N	36.24	36.24
S	20.71	20.70
Cl	22.98	22.73.

Mit Platinchlorid giebt seine Lösung einen amorphen, ziemlich dunkel gefärbten Niederschlag.

Das oxalsaure Salz wird von kaltem Wasser schwer, auch von heissem nicht eben leicht gelöst und aus letzterem in kleinen, körnigen Krystallen erhalten. Durch Alkalien, wie durch starke Säuren wird es leicht in Lösung gebracht. Obgleich ein neutrales Salz, reagirt es sauer. Es hat die Zusammensetzung

$$2C_2H_6N_4S, C_2H_2O_4 + 2H_2O.$$

Ueber Chlorcalcium bleibt es unverändert; bei 100° verliert es das Krystallwasser leicht. Es wurden gefunden auf 100 Theile wasserfreien Salzes 10.98 H_2O (ber. 11.04); 19.76 S (ber. 19.63); 27.53 Oxalsäure (als Kalksalz gefällt; ber. 27.61).

Ich habe noch auf verschiedenen naheliegenden Wegen versucht, zu der neuen Base zu gelangen, doch stets mit negativem Erfolg, obgleich selbst geringe Mengen derselben durch die Silberreaction würden nachgewiesen werden und daher der Beobachtung nicht wohl entgehen können. — Während Sulfocyanammonium und Schwefelharnstoff in der Hitze wechselseitig und stets nur theilweise in einander übergehen, wird das Thiodicyandiamin nicht in gleicher Weise aus dem sulfocyansauren Guanidin erzeugt, sondern wandelt sich vielmehr vollständig in dasselbe um. Längeres Erhitzen des Guanidin-

salzes hat nur den Erfolg, dass (durch Spaltung des Guanidins in Cyanamid und Ammoniak und Polymerisirung des letzteren) die sulfocyansauren Salze des Melamins und des Ammoniaks und durch Umlagerung des letzteren Schwefelharnstoff entstehen. — Weil beim Erhitzen einer Mischung von kohlensaurem Guanidin und Harnstoff das Dicyandiamin sich bildet, so schien es denkbar, dass man in gleicher Weise die geschwefelte Base erhalten würde, wenn man statt des gewöhnlichen, den geschwefelten Harnstoff anwendete. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung nicht, auch nicht als freies Guanidin statt des kohlensauren genommen und sehr vorsichtig erhitzt wurde. Die Ueberlegung, dass das Thiodicyandiamin als eine Verbindung von Schwefelharnstoff mit Cyanamid angesehen werden kann, liess vermuthen, dass es als intermediäres Produkt auftreten möchte, wenn man ersteren durch Entziehung von H_2S (mittelst HgO) in Cyanamid verwandelt, oder wenn man letzteres durch H_2S in Schwefelharnstoff zurückführt. Es konnte jedoch, auch bei mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen, nicht aufgefunden werden. Auch habe ich versucht den Schwefelharnstoff, statt durch PCl_5, durch Jod zu entschwefeln mit oder ohne Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff oder dgl. als Lösungsmittel des Jods, aber ebenfalls ohne Erfolg. Es ist dennoch bisher keine andere Entstehungsweise des Thiodicyandiamins bekannt, als die Einwirkung von $CSCl_2$ oder von PCl_5 auf Schwefelharnstoff.

In beiden Fällen entsteht neben den bereits oben erwähnten Produkten in sehr geringer Menge noch das HCl-Salz einer neuen schwefelfreien Basis, über welche in der folgenden Mittheilung berichtet wird.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit Versuchen beschäftigt bin, substituirte Thiodicyandiamine durch Vereinigung von Senfölen mit Guanidinen darzustellen.

---

242. B. Rathke: Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn man, wie es in der vorstehenden Mittheilung beschrieben wurde, $CSCl_2$ oder PCl_5 auf Schwefelharnstoff einwirken lässt, so entsteht neben den dort bereits erwähnten Produkten immer in sehr geringer Menge noch eine Substanz, welche dadurch characterisirt ist, dass sie, mit Kupfervitriol und Ammoniak gekocht, eine sehr schwerlösliche Kupferverbindung in rosenrothen Nädelchen ausfallen lässt. Es findet sich diese Substanz, die sie sehr leichtlöslich ist, in den das Thiodicyandiamin enthaltenden Laugen, welche nach Ausscheidung des Schwefelharnstoffs übrig bleiben; wird aus diesen die Thiobase durch Oxalsäure gefällt, so braucht man nur das Filtrat mit $CaSO_4$ und überschüssigem NH_3 zu kochen, von niederfallendem Schwefelkupfer zu filtriren und erkalten zu lassen. Die Kupferver-

bindung krystallisirt oft erst im Laufe einiger Tage vollständig aus. Ich habe davon im Ganzen nur so wenig erhalten, dass das Material zu den Analysen nur eben ausreichte, eine eingehendere Untersuchung aber bisher nicht möglich war.

Die in solcher Weise dargestellte Substanz ist das schwefelsaure Salz einer kupferhaltigen Base; durch Natron kann ihr die Säure entzogen werden. Während sie selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslich ist, giebt kochende Natronlauge eine tief amaranthrothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten die Base in rothen, quadratischen Blättchen fast vollständig abscheidet. In Säuren löst diese sich leicht mit der blauen Farbe der Kupfersalze auf; durch Kochen dieser Lösung mit Ammoniak oder Kupferoxyd werden wieder die rosenrothen Salze der kupferhaltigen Base erzeugt, von denen das chlorwasserstoffsaure viel leichter löslich ist als das schwefelsaure. Diese Salze reagiren neutral, die Basis stark alkalisch

Die Analysen geben über die Natur der Substanz noch keinen ganz genügenden Aufschluss. Ich glaube, dass eine Basis vorliegt, welche zu dem Guanidin in derselben Beziehung steht, wie das Biuret zum Harnstoff, und welchen man demgemäss den Namen Biguanid geben könnte. Zwischen ihr und dem Biuret stände dann das Dicyandiamin in der Mitte:

Biuret $NH_2 . CO . NH . CO . NH_2$

Dicyandiamin $NH_2 . CO . NH . C \begin{smallmatrix} : NH \\ \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$

Biguanid $NH_2C \begin{smallmatrix} : NH \\ \cdot NH \end{smallmatrix} . C \begin{smallmatrix} : NH \\ \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$

Alle drei Verbindungen können ein Atom H durch Cu ersetzen und so roth gefärbte Produkte liefern, was meines Wissens von keiner weiteren Basis bekannt ist. Diese Kupferverbindungen, wie die Basen selbst, haben fast gleiches Molekulargewicht (da $O = 16$, $NH = 15$) und unterscheiden sich ihrer Zusammensetzung nach nur im N- und H-Gehalt erheblich. Die der Analyse unterworfene Basis hat, wie ich glaube, wesentlich die Zusammensetzung $C_2N_5H_6\frac{Cu}{2}$ $+ H_2O$, enthält aber in isomorpher Mischung damit das entsprechende Derivat des Biurets oder Dicyandiamins. Ich stelle die Procentzahlen für das Derivat des Biurets (1) und des Biguanids (2) neben die gefundenen Zahlen:

	(1)	(2)	Gefunden.	
C	15.82	16.03	16.06	—
N	27.68	46.76	43.20	43.92
H	2.64	4.01	4.17	—
Cu	20.89	21.17	20.73	20.79
O	21.09	—	—	—
H_2O	11.87	12.02	11.23	—

Man sieht, dass eine geringe Beimischung der Kupferverbindung des Biurets oder Dicyandiamins die Abweichungen von der für (2) berechneten Zusammensetzung erklären würde, bis auf die im Wassergehalt. Dessen Bestimmung ist aber schwierig, da die Substanz eine Temperatur von 100° nicht ganz ohne Zersetzung verträgt, über Schwefelsäure im Vacuum aber ihr Wasser erst im Laufe vieler Tage vollständig verliert.

Die Einführung von O für NH scheint bei der Behandelung des schwefelsauren Salzes mit Natronlauge stattzufinden, denn es tritt dabei ein deutlicher Geruch nach Ammoniak auf. Zu völliger Klarheit wird erst die Untersuchung der kupferfreien Basis führen, für welche das Material in reichlicherer Menge zu beschaffen ich andere Wege aufzusuchen bemüht bin.

---

243. E. Schunk u. H. Römer: Ueber Metabenzbioxyanthrachinon und Anthraflavinsäure aus Metaoxybenzoësäure.

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Ber. X, 1226) kündigten wir unter dem Namen Metabenzbioxyanthrachinon ein neues Isomeres des Alizarins an und zeigten, dass es zusammen mit der Anthraflavinsäure die in Barytwasser löslichen Bestandtheile der Condensationsprodukte der Oxybenzoësäure ausmacht. Wir geben heute eine etwas ausführlichere Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers und behalten uns die Besprechung eines dritten Condensationsproduktes für eine andere Mittheilung vor.

Wir liessen die Schwefelsäure im Wesentlichen unter denselben Bedingungen auf die Oxybenzoësäure einwirken, wie dies Barth und Senhofer gethan haben. Schon bei 160° tritt eine merkliche Entwicklung von schwefliger Säure ein, welche bis zum Ende der Reaction andauert. Das Produkt in Wasser gegossen giebt einen voluminösen, grünen Niederschlag, der sich an der Luft nach und nach gelb färbt. Er wurde mit heissem Wasser gewaschen bis das zuerst braunrothe Filtrat nahezu farblos geworden ist; erst dann wurden ihm die in Barytwasser löslichen Bestandtheile entzogen, was nur nach oft wiederholten Auszügen gelingt. Salzsäure fällt aus diesen eine gelbgrüne Masse, die nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung erscheint schmutzig gelbroth und Bleiacetat lässt aus ihr einen geringen, braunschwarzen Niederschlag fallen; das Filtrat dagegen zeigt dann auf Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure eine rein

gelbe Farbe und giebt beim Erkalten eine Krystallmasse, die in ihrem Aussehen der Anthraflavinsäure gleicht, jedoch ein etwas tieferes Gelb als diese besitzt. Es zeigte sich denn auch, dass unser Produkt fast in allen seinen Eigenschaften mit der Anthraflavinsäure übereinstimmt. Eine derselben jedoch theilt es nicht mit dieser, nämlich ganz unlöslich in Benzol zu sein. Etwa der 6.—7. Theil davon löst sich darin auf und dieses ist das Metabenzbioxyanthrachinon. Da es selbst nur schwerer löslich in Benzol, so ist es nöthig sehr oft mit diesem auszukochen, jedoch scheidet es sich dann gleich nahezu rein in sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Diese Trennungsmethode ist eine sehr langwierige. Es wurden daher andere versucht, die sich darauf gründen, dass das Metabenzbioxyanthrachinon etwas leichter löslich in Barytwasser und Alkohol ist, als die Antraflavinsäure. Allein diese Methoden führen auch nicht schneller zum Ziel und überdies ist es nicht möglich auf diesem Wege beide Körper scharf von einander zu trennen.

Die so gewonnene Anthraflavinsäure wurde nun auch auf einen Gehalt an Isoanthraflavinsäure, die ebenfalls unlöslich in Benzol ist, geprüft, jedoch wurde keine Spur davon aufgefunden.

Wir wiederholten die Einwirkung der Schwefelsäure auf Oxybenzoësäure mehrere Male und fanden stets nur dieselben Produkte; wir wendeten dann eine stärkere Säure und eine höhere Temperatur an, was jedoch die Ausbeute herabdrückt, auch hierbei wurde keine Isoanthraflavinsäure erhalten. Ferner liessen wir die Reaction bei einer niedrigen Temperatur und unter Anwendung einer verdünnteren Säure vor sich gehen, aus dem Grunde weil die Isoanthraflavinsäure ebenso und vielleicht leichter wie die Anthraflavinsäure durch Schwefelsäure bei höherer Temperatur in ein in Wasser lösliches, gelbes Produkt verwandelt wird. Aber auch dann war keine Isoanthraflavinsäure in dem Reactionsprodukt zu entdecken. Die Angabe Rosenstiehl's[1]), dass dieselbe auf diesem Wege erhalten werden kann ist also unrichtig.

Was die Ausbeute anlangt, so erhielten wir aus 100 Gr. Oxybenzoësäure etwa 30 Gr. Anthraflavinsäure und 4—5 Gr. Metabenzbioxyanthrachinon. Erstere wurde daran erkannt, dass sie genau alle Eigenschaften besitzt wie wir sie für die aus Anthracen resp. α-Anthrachinonbisulfosäure gewonnene Säure angegeben haben[2]); dann zeigte noch eine weitere Analyse ihre Reinheit.

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_8O_4$
C	69.85 pCt.	70.00 pCt.
H	3.79 -	3.33 -

[1]) Diese Berichte X, 1033.
[2]) Ebendaselbst IX, 880.

Ferner wurde sie mit Kali geschmolzen und das Produkt als Flavopurpurin erkannt. Schliesslich stellten wir noch die Acetverbindung dar und auch diese besass dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt (227°), den wir für die Diacetylanthraflavinsäure angegeben haben.

Das aus den oben erwähnten Benzollösungen gewonnene Metabenzbioxyanthrachinon wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und ist dann analysenrein. Wir fügen zu den früher bereits angeführten Zahlen noch eine hinzu:

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_8O_4$
C	69.88 pCt.	70.00 pCt.
H	3.64 -	3.33 -

Es besitzt folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt 291 — 293°. Erstarrt krystallinisch und brennt mit stark leuchtender Flamme. Es lässt sich fast ohne Kohle zurückzulassen, sublimiren. (Die Iso- und Anthraflavinsäure schmelzen noch nicht bei 330°.)

Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Krystallisirt daraus in gelben, wasserfreien Nadeln. (Die Isoanthraflavinsäure in wasserhaltigen Nadeln.)

Leicht löslich in Eisessig. Krystallisirt daraus in glänzenden gelben Nadeln. (Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure sind schwer darin löslich.

In Wasser unlöslich.

Löslich in Benzol, Aether und Chloroform mit gelber Farbe. Die Lösungen geben keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunklung im Blau.

Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Löslich in Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Keine Absorptionsbänder. (Isoanthraflavinsäure löst sich mit blutrother Farbe.)

Löslich in Kalilauge, Soda und Ammoniak mit tiefgelber Farbe.

Die Farbe dieser Lösungen ist viel gesättigter als die der Anthra- und Isoanthraflavinsäure in den gleichen Medien.

Die frisch gefällte Substanz mit kochendem Barytwasser übergossen, löst sich darin mit rothgelber Farbe auf und giebt beim Erkalten lange, glänzende, rothe, wasserhaltige Nadeln. Sie verlieren das Krystallwasser bei gelinden Erwärmen und sind dann fast unlöslich in Wasser, was ein Umkrystallisiren unmöglich macht.

Kalksalz fast unlöslich. (Das der Isoanthraflavinsäure leicht löslich.)

Löslich in alkoholischem Blei und Kupferacetat.

In Alaun wenig löslich.

Von Chlorkalk wird es nicht angegriffen.

Es färbt Beizen nicht an.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Metabenzbioxyanthrachinon.

Dass in dem Metabenzbioxyanthrachinon zwei Hydroxylgruppen enthalten sind, zeigte sich bei der Untersuchung seiner Acetverbindung. Dieselbe wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160—180° gewonnen. Sie krystallisirt aus Essigsäure in hellgelben, langen, büschelförmigen, sehr feinen Nadeln, die sich nach längerem Stehen zu grossen, derben, rhombischen Krystallen vereinigen. Vorher abfiltrirt, fallen sie zu einem blassgelben Pulver zusammen. Schmelzpunkt 199°, wobei Gasentwicklung eintritt. Die Verbindung ist unlöslich in kalter Kalilauge, Soda oder Ammoniak. Beim Kochen jedoch mit ersterem Reagens wird sie leicht in ihre Componenten zerlegt.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$
C	66.30 pCt.	66.67 pCt.
H	3.80 -	3.70 -

Eine Atomgewichtsbestimmung lieferte: Metabenzbioxyanthrachinon 73.83 pCt.; Theorie 74.07 pCt.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass sich das Metabenzbioxyanthrachinon in mehr als einer Eigenschaft von der Anthra- und Isoantraflavinsäure, sowie von den anderen bekannten Bioxyanthrachinonen unterscheidet. Noch in einem Punkte weicht sein Verhalten von den beiden genannten Bioxyanthrachinonen wesentlich ab, nämlich in dem Verhalten gegen Kalilauge beim Erhitzen, indem es ungleich leichter als jene davon angegriffen und in ein Purpurin verwandelt wird. Es genügt dazu schon eine alkalische Lösung davon auf dem Sandbade zur Trockne zu verdampfen. Man erhält eine nahezu theoretische Ausbeute. Wir haben jetzt die Versuche mit einer etwas grösseren Menge Substanz wiederholt, und fanden das gebildete Purpurin identisch mit dem Isopurpurin in allen den von uns auf Seite 680, Band X dieser Berichte angeführten Eigenschaften.

Wie oben erwähnt ist die Ausbeute an Anthraflavinsäure eine viel bessere als die an Metabenzbioxyanthrachinon. Auch von dem dritten demnächst zu beschreibenden Körper bilden sich nur kleine Mengen. Es kann dies daher kommen, dass von allen drei Körpern die Anthraflavinsäure am besten der Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur widersteht. Wir haben erstens deswegen und zweitens in der Absicht um zu prüfen ob die Schwefelsäure nur eine wasserentziehende Rolle spielt, angefangen, andere wasserentziehende Mittel anzuwenden. Bis jetzt haben wir nur die Versuche mit Chlorzink abgeschlossen; es bilden sich bei Anwendung desselben

die nämlichen Körper ziemlich in demselben Verhältniss, doch relativ in weit geringerer Menge als bei Anwendung von Schwefelsäure. Auch hierbei tritt keine Isoanthraflavinsäure auf.

Das Metabenzbioxyanthrachinon ist das zweite Bioxyanthrachinon, von welchem wir jetzt wissen, dass seine beiden Hydroxylgruppen sich nicht in dem einen Benzolkern befinden, sondern auf beide vertheilt sind.

Ferner sind die Isoanthraflavinsäure und das Metabenzbioxyanthrachinon bis jetzt die beiden einzigen Bioxyanthrachinone, welche bei der Kalischmelze dasselbe Trioxyanthrachinon, das Isopurpurin liefern.

Manchester, 24. April 1878.

---

244. Oscar Landgrebe: Ueber Cyanguanidine.

II. Mittheilung.

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

In meiner ersten Mittheilung [1]) habe ich berichtet, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dicyandiphenylguanidin eine Basis entsteht, welche identisch ist mit dem von Hofmann als Nebenproduct bei der Darstellung des Cyananilins erhaltenen Dicyantriphenylguanidin. Dieselbe wurde β-Dicyantriphenylguanidin genannt zum Unterschied von dem beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von α-Triphenylguanidin (Schmpkt. 143°) entstehenden Isomeren, welches ich als α-Dicyantriphenylguanidin bezeichnete.

Im Anschluss hieran habe ich gleicherweise das Verhalten des salzsauren Anilins gegen andere Cyanguanidine, das α-Dicyantriphenylguanidin und das Dicyanditolylguanidin, geprüft.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf α-Dicyantriphenylguanidin.

Nach den bei Dicyandiphenylguanidin gemachten Erfahrungen glaubte ich in diesem Falle ebenfalls Substitution eines Phenylrestes, also die Bildung von Dicyantetraphenylguanidin erwarten zu dürfen. Diese Hoffnung hat sich jedoch nicht erfüllt, sondern das α-Dicyantriphenylguanidin lagert sich unter dem Einflusse des salzsauren Anilins einfach in β-Dicyantriphenylguanidin um.

Der Versuch wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Zu einer kochenden alkoholischen Lösung des α-Dicyantriphenylguanidins wurde eine Lösung von salzsaurem Anilin zugefügt. Auch hier färbte sich die Lösung sofort tief braun und auf genügenden Wasser-

---

[1]) Diese Berichte X, 1587

zusatz schied sich ein salzsaures Salz in gelbbraunen Nadeln aus, das in seinem Aussehen und Verhalten sich nicht im Geringsten von dem beschriebenen salzsauren β-Dicyantriphenylguanidin unterschied. Die Basis, wie früher dargestellt und gereinigt, schmolz bei 172—173° und gab bei der Verbrennung der Formel des Dicyantriphenylguanidins

$$C_{21} H_{17} N_5$$

entsprechende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C_{21}	252	74.34	74.32	74.28
H_{17}	17	5.01	4.42	5.18
N_5	70	20.65	—	—
	339	100.00.		

Ein Dicyantetraphenylguanidin würde folgende Zahlen verlangen:

C_{27}	324	78.07
H_{21}	21	5.06
N_5	70	16.87
	415	100.00.

Eine genaue Vergleichung der Basis mit dem früher erhaltenen β-Dicyantriphenylguanidin stellte zudem die Identität beider ausser allen Zweifel.

Einwirkung von salzsaurem Toluidin auf α-Dicyantriphenylguanidin.

Es schien mir von Interesse, auch die Einwirkung des salzsauren Toluidins zu prüfen, da immerhin möglicherweise während der Umlagerung Austausch eines Phenylrestes gegen einen Tolylrest stattfinden konnte.

Eine genaue Beschreibung des Versuchs kann ich mir ersparen, weil derselbe ganz analog den früheren ausgeführt wurde. Die durch sehr häufiges Umkrystallisiren von dem anhaftenden Toluidin befreite Basis zeigte endlich den constanten Schmelzpunkt 172.5°. Diese vollständige Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des β-Dicyantriphenylguanidin, sowie der Vergleich beider Basen bewiesen zur Genüge, dass auch hier wieder Dicyantriphenylguanidin und nicht Dicyandiphenyltolylguanidin entstanden war. Doch wurde zur grösseren Sicherheit ein Platinsalz analysirt.

Dieses fällt auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung der Base als gelber, flockiger Niederschlag aus. In heissem Alkohol ist es ziemlich löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Die analytischen Resultate stimmten auf die Formel:

$$2(C_{21} H_{17} N_5 . HCl), Pt Cl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.10	18.00

Das Platinsalz eines Dicyandiphenyltolylguanidins

$$2(C_{22}H_{19}N_3.HCl),\ PtCl_4$$

verlangt:

Pt	17.65	0.35

Die Analyse spricht daher auch für ein Dicyantriphenylguanidin.

Verhalten des β-Dicyantriphenylguanidins gegen Alkalien.

Während die α-Dicyanguanidine sämmtlich durch Alkalien ausserordentlich leicht in Guanidin und Oxalsäure zerlegt werden, kann man das β-Dicyantriphenylguanidin stundenlang mit höchst concentrirter, alkoholischer Kali- oder Natronlauge kochen, ohne dass es sich verändert. Als es aber mit concentrirter alkoholischer Natronlauge eingeschlossen und einige Stunden auf 100° erhitzt wurde, zersetzte es sich in Anilin, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure. Ebenso wird es durch schmelzendes Kali vollständig zersetzt. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass nach Hofmann's Beobachtungen das Cyananilin ebenfalls Alkalien gegenüber sehr beständig ist [1]).

β-Dicyanditolylphenylguanidin.

Setzt man zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Dicyanditolylguanidin eine Lösung von salzsaurem Anilin, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth. Kocht man dann noch einige Augenblicke, setzt Wasser hinzu und lässt erkalten, so krystallisirt ein salzsaures Salz in rothen Nadeln aus. Zur Reindarstellung der Basis wurde in bekannter Weise verfahren. Man erhält dieselbe sowohl aus wässerigem als auch aus absolutem Alkohol in Form gelber Nadeln, welche unter gleichzeitigem Verluste von Krystallwasser zwischen 110—115° schmelzen.

Um letzteres zu bestimmen, musste die Base daher zum Schmelzen erhitzt werden; sie erstarrt dann beim Erkalten zu einem braunen, spröden Glase.

Die Resultate einer Verbrennung der wasserfreien Verbindung stimmten auf die Formel:

$$C_{23}H_{21}N_5.$$

	Berechnet		Gefunden
C_{23}	276	75.20	75.13
H_{21}	21	5.72	5.81
N_5	70	19.08	—
	367	100.00.	

Die Krystallwasserbestimmung ergab die Zusammensetzung

$$C_{23}H_{21}N_5 + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	2.39	2.75

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 73, 188.

Bei der Einwirkung des salzsauren Anilins auf Dicyantolylguanidin entsteht also durch Umlagerung β-Dicyanditolylphenylguanidin. Beim längeren Kochen seiner alkoholischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure geht dasselbe in Ditolylparabansäure über. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

Auf Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung entsteht ein Platinsalz in Form eines orangegelben, flockigen, amorphen Niederschlages, der schwer löslich in Alkohol ist.

Die Platinbestimmung führte zu der Formel:

$$2(C_{23}H_{21}N_5 . HCl), PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden		Mittel
Pt	17.22	17.04	17.42	17.23 pCt.

β-Dicyantritolylguanidin.

In meiner ersten Mittheilung habe ich bei Beschreibung der Darstellung der Ditolylparabansäure erwähnt, dass sich beim Kochen des Dicyanditolylguanidins mit Salzsäure leicht braune, harzige Zersetzungsproducte bilden, welche die Reindarstellung der Parabansäure sehr erschweren. Die Eigenschaften der β-Dicyanguanidine waren mir bekannt, und es drängte sich mir der Gedanke auf, dass das Harz wohl ein Glied dieser Körperklasse sein könne. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt.

Wird das Harz auf ein Filter gebracht, von der Mutterlauge durch Absaugen möglichst befreit und alsdann mit wenig Alkohol ausgewaschen, so nimmt es allmälig krystallinische Structur an. Löst man es nun in kochendem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten sehr ansehnliche, feine, braun gefärbte Nadeln aus. Dieselben zeigen besonders im trocknen Zustande einen goldigen Glanz. Dieser Körper ist ein salzsaures Salz, aus welchem die Basis in der schon mehrfach erwähnten Weise gewonnen wurde. Aus wässerigem und absolutem Alkohol krystallisirt sie in hellgelben Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und schmilzt bei 184°.

Die analytischen Resultate entsprachen einem Dicyantritolylguanidin

$$C_{24}H_{23}N_5.$$

	Berechnet		Gefunden	
C_{24}	288	75.59	75.56	75.53
H_{23}	23	6.04	6.44	6.32
N_5	70	18.37	—	—
	381	100.00.		

Die Bildung desselben erklärt sich wohl am einfachsten durch die Annahme, dass unter dem Einflusse der Salzsäure zunächst ein Theil des Dicyanditolylguanidins unter Bildung von Toluidin zersetzt wird, und dass das salzsaure Toluidin den Rest der Basis durch Umlagerung unter gleichzeitiger Substitution in β-Dicyantritolylguanidin über-

führt. Dieselbe Reaction findet in der Phenylreihe statt. Hofmann giebt an, dass beim Zusatz von Salzsäure zu der kochenden alkoholischen Lösung des Dicyandiphenylguanidins sich diese vorübergehend gelb färbt. Dies rührt aber von der Bildung des salzsauren β-Dicyantriphenylguanidins her. Man kann dasselbe leicht erhalten, wenn man der fast bis zum Sieden erhitzten Lösung einige Tropfen concentrirter Salzsäure und dann sofort Wasser zusetzt. Das salzsaure Salz scheidet sich hier ebenfalls als Harz aus, kann aber in der beschriebenen Weise krystallisirt erhalten werden.

Das β-Dicyantritolylguanidin geht bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure in Ditolylparabansäure über. Die in meiner früheren Mittheilung angegebene Darstellung des letzteren Körpers modificirt sich nach diesen Erfahrungen in folgender Weise. Zu der kochenden alkoholischen Lösung des Dicyanditolylguanidins setzt man nach und nach einen grossen Ueberschuss von Salzsäure. Zunächst nimmt die Lösung in Folge der Bildung des β-Dicyantritolylguanidins eine tief dunkelbraune Färbung an. Bei weiterem Zusatze von Salzsäure wird diese aber immer lichter und geht endlich in Bernsteingelb über. Bei diesem Punkte unterbricht man die Operation und versetzt sofort mit viel Wasser; dann fällt die Parabansäure in Form farbloser, perlmutterglänzender Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. der theoretischen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen folgt weiterhin, dass die Parabansäuren nicht direct aus den α-Dicyanguanidinen entstehen, sondern dass dieses zunächst in die β-Dicyanguanidine übergehen; die Parabansäuren sind daher nur Zersetzungsproducte der letzteren Basen.

Unter dem Einflusse des Säuren tauschen also die α-Dicyanguanidine zwei Imidreste gegen zwei Sauerstoffatome aus, indem sie in die Oxalylguanidine übergehen; die β-Dicyanguanidine dagegen tauschen sofort unter Umwandlung in die Parabansäuren drei Imidreste gegen drei Sauerstoffatome aus. Diese Thatsachen scheinen mir für die Erklärung der Constitution dieser Verbindungen wichtig zu sein. Man wird vielleicht die Formel

welche ich früher für die α-Dicyanguamidine aufgestellt habe, und in welcher alle Imidreste als gleichartig gebunden erscheinen, auf Grund der oben betonten Thatsachen besser den β-Dicyanguanidinen zuschreiben.

Bei Beschreibung der α-Dicyanditolylguanidins habe ich erwähnt, dass dieser beim Kochen seiner alkoholischen Lösung und beim Erhitzen für sich braune, harzige Zersetzungsprodukte liefert. Man

könnte glauben, dass diese auch β-Dicyantritolylguanidin seien. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zunächst lassen sie sich nicht krystallisirt erhalten, und beim Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure entsteht weder Ditolylparabansäure, noch deren Zersetzungsprodukte, sondern die Salzsäure entzieht dem Harze eine Base, welche sich auf Zusatz von Ammoniak in schmutzig-rothbraunen, amorphen Flocken abscheidet. Diese giebt mit Alkohol eine rothe, prachtvoll blau fluorescirende Lösung. Ihr salzsaures Salz fällt auf Zusatz von Wasser zur Lösung der Basis in concentrirter Salzsäure in gelben, amorphen Flocken nieder.

Leider ist sowohl Base wie Salz sehr unbeständig. Dies und der vollständige Mangel an Krystallisationsfähigkeit haben mich von weiterer Untersuchung abstehen lassen.

Endlich sei es mir gestattet, eine frühere Angabe zu corrigiren. In meiner ersten Mittheilung wurde angegeben, dass beim Erhitzen von Ditolyloxalylguanidin mit Anilin ein Tritolyloxalylguanidin entsteht. Dies ist ein Irrthum. Später habe ich in dieser Richtung zahlreiche und mannigfach abgeänderte Versuche gemacht, ohne je etwas anderes als Ditolylguanidin und Ditolyloxamid zu erhalten. Jenes einmalige Auftreten eines rothgefärbten salzsauren Salzes wird wohl am einfachsten durch den Umstand erklärt, dass das damals angewandte Oxalylguanidin noch Dicyanditolylguanidin enthielt. Bedenkt man aber, wie wenig die procentische Zusammensetzung des Dicyantritolylguanidins von derjenigen eines Ditolylguanidins abweicht und dass daher die Analyse hier kaum massgebend ist, so wird man dieses Versehen wohl entschuldigen.

---

245. Oscar Landgrebe: Oxydation der Ditolylparabansäure.

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

Obgleich diese Versuche zu keinem abschliessenden Resultate geführt haben, will ich doch das bis jetzt Gefundene hier mittheilen, weil ich verhindert bin, diese Untersuchung fortzusetzen.

Bei der Oxydation der Ditolylparabansäure:

$$N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_6H_4 . CH_3)_2 \\ C_2O_2 \\ CO \end{array} \right.$$

konnte man je nach den angewandten Mengenverhältnissen eine ein- oder zweibasische Säure erwarten. Es wurde zunächst versucht, die letztere zu erhalten und daher die aus der Umsetzungsgleichung:

$$C_{17}H_{14}N_2O_3 + 4KMnO_4 = C_{17}H_8K_2N_2O_7 + 4MnO_2 + 2H_2O + KOH$$

sich ergebenden Mengen angewandt. Demnach kommen auf 100 Th. Ditolylparabansäure 215 Th. Kaliumpermanganat.

Die feingepulverte Substanz wird mit einer ungefähr einprocentigen Kaliumpermanganatlösung am Rückflusskühler auf 50—60° erwärmt. Nach Verlauf von etwa zwei Stunden ist die Flüssigkeit farblos geworden. Da die Ditolylparabansäure in Wasser unlöslich ist, wird sie ziemlich schwer angegriffen, und findet sich nach Beendigung der Operation stets ein Theil derselben unverändert vor. Andererseits wird gleichzeitig ein Theil tiefergehend zerlegt. In Folge des letzteren Umstandes wird die Ausbeute durch Anwendung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat nicht vermehrt, und zwar beträgt sie etwa 20 pCt. der durch die Theorie geforderten Menge.

Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, wäscht dieses mit heissem Wasser aus und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Dem Rückstande (einem Gemenge des Kaliumsalzes der neuen Säure mit kohlensaurem Kalium) entzieht man ersteres durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol und dampft diesen von Neuem ein. Das so gewonnene Kaliumsalz ist noch stark mit braunen färbenden Substanzen verunreinigt. Kocht man zunächst mit wenig Alkohol aus, so gehen letztere vollständig in Lösung; den ganzen Rest löst man dann in siedendem Alkohol. Aus dieser nur noch schwach gefärbten Lösung scheidet sich das Kaliumsalz beim Erkalten in farblosen, irisirenden Blättchen aus. Zu seiner vollständigen Reinigung kann man es noch ein- bis zweimal aus Alkohol umkrystallisiren.

Ich hatte, wie gesagt, erwartet, eine Säure von der Zusammensetzung

$$N \left\{ \begin{array}{l} (C_6H_4 . COOH)_2 \\ C_2O_2 \\ CO \end{array} \right.$$

zu erhalten.

Eine Kaliumbestimmung gab auf die Formel

$$N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_6H_4 . COOK)_2 \\ C_2O_2 \\ CO \end{array} \right. = C_{17}H_8N_2O_7K_2$$

stimmende Zahlen.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_8N_2O_7$	352	81.86	—
K_2	78	18.04	17.91
	430	100.00.	

Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Seine wässerige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Baryt	weisser, krystallinischer	Niederschlag
Kalk	ebenso	
Magnesia	kein Niederschlag	
Kupferoxyd	grüner, krystallinischer	Niederschlag
Bleioxyd	weisser -	-
Eisenoxyd	gelber -	-
Silberoxyd	weisser -	-

Das Bariumsalz krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in Form farbloser Blättchen.

Das Silbersalz ist ein flockiger, krystallinischer, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslicher Niederschlag. Eine Silberbestimmung führte zu der Formel:

$$N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_6H_4 . COOAg)_2 \\ C_2O_2 \\ CO \end{array} \right. = C_{17}H_3N_2O_7Ag_2.$$

	Berechnet		Gefunden
$C_{17}H_8N_2O_7$	352	61.97	—
Ag_2	216	38.03	37.80
	568	100.00.	

Die erwartete zweibasische Säure war also in der That entstanden. Da dieselbe bei der Zersetzung des Kaliumsalzes durch stärkere Säuren nicht ausfiel, wurde sie zunächst mit Blei gefällt, der Bleiniederschlag in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach beendigter Zersetzung wurde zum Kochen erhitzt, abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei schied sich eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde, bis sie constant bei 158—159° schmolz. Sie ist eine Säure; ihre Säure giebt mit Silber- und Barytsalzen weisse Niederschläge. Eine Verbrennung der freien Säure und eine Barytbestimmung haben aber Zahlen geliefert, welche keineswegs mit der Zusammensetzung der erwarteten Säure übereinstimmen.

Leider hat mich der Mangel an Substanz und die Schwierigkeit, diese in grösserer Menge darzustellen verhindert, diese Untersuchung zu einem endgültigen Abschlusse zu bringen.

Correspondenzen.

246. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Poggendorff's Annalen (Ergänzungsband 8. 4) theilt Hr. Kohlrausch mit, dass das Dichtigkeitsmaximum der Schwefelsäure bei der 2pCt. Wasser enthaltenden Säure sich befinde.

Das specif. Gew. der Schwefelsäure ist:

für	100 pCt.	Säure	=	1.8342
-	99 -	-	=	1.8376
-	98 -	-	=	1.8386
-	97 -	-	=	1.8383 u. s. w.

Spritzt man auf reine, aus schwach rauchender Schwefelsäure umkrystallisirte Säure vorsichtig ein wenig mit etwas salpetersaurem Diphenylamin versetztes Wasser, so sieht man, dass die entstehenden tiefblauen Tropfen langsam untersinken.

In demselben Journal (Märzheft) hat Hr. R. Rühlmann aus den von Hrn. Thomsen veröffentlichten thermochemischen Untersuchungen berechnet, dass die Affinitätsunterschiede zwischen Chlor, Brom und Jod zu den Metallen constante Grössen sind, und zwar dass die entwickelte Wärmemenge für die Vereinigung von Chlor mit irgend einem Metalle um 10940 Wärmeeinheiten grösser ist als bei der Vereinigung von Brom mit demselben Metalle, und um 26150 Calorien grösser wie bei der Vereinigung von Jod. Beide sind wiederum Multipla der Zahl 5350 (2 und 5 mal), welche in einfachem Verhältniss stehe zu den von Thomsen hervorgehobenen Grundzahlen bei den Affinitätserscheinungen 18725 ($= \frac{7}{2} \times 5350$) und 13375 ($= \frac{5}{2} \times 5350$).

In Dingler's Journal (Märzheft I) veröffentlicht Hr. Kathreiner ausführlich eine Reihe von Versuchen, die er angestellt hat, um die Genauigkeit der verschiedenen Methoden zur Gerbstoffbestimmung in den Gerbematerialien zu prüfen. Er bespricht in diesem Heft nur die Methode von Carpené, die von Barbieri dahin abgeändert ist, dass die mit überschüssigem ammoniakalischen Zinkacetat versetzte Gerbstofflösung zum Kochen erhitzt, auf $\frac{2}{3}$ des Volumens abgedampft, nach dem Erkalten filtrirt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrirte Lösung mit Chamäleon titrirt wird. Hr. Kathreiner fand, dass diese überaus umständliche Methode völlig unzuverlässige Resultate giebt.

Hr. J. Skalweit berichtet über Mehlverfälschungen und die Methoden zu ihrer Erkennung. Von diesen seien hier einige wieder-

holt. Alaun wird bekanntlich am besten im Brot erkannt durch Campecheholztinctur. Nach Horsley wird ein Theelöffel voll Tinctur (bereitet durch Digeriren von 1 Th. Campecheholz mit 20 Th. Holzgeist) und ebenso viel Ammoniumcarbonatlösung in ein Weinglas voll Wasser gethan, in die blassrothe Mischung das verdächtige Brot getaucht, nach 5 Minuten herausgenommen und auf eine Platte zum Trockenen gelegt. Bei Abwesenheit von Alaun verschwindet nach 1—2 Stunden die rothe Farbe vollkommen, während im anderen Falle das Brot eine blaue Farbe annimmt. Wird das Brot grünlich, so deutet dies auf Kupfer. Bei Gegenwart von Eisen wird das feuchte blaugefärbte Brot durch Versetzen mit ein paar Tropfen Essigsäure schmutzig weiss, während bei Gegenwart von Alaun dadurch eine rosenrothe, oder röthlich gelbe Färbung entsteht.

Einen Zusatz von Kupfervitriol, der nach Sarzeau erst bei ca. $\frac{1}{5000}$ schädlich wird, erkennt man bis auf ca. $\frac{1}{5000}$ durch Betupfen mit Ferrocyankaliumlösung an der deutlichen Rothfärbung.

Für Verfälschungen mit Gyps, Schwerspath, Kreide, Thon etc., die übrigens nach Skalweit bei uns in Deutschland sehr selten vorkommen sollen, wird Einäscherung des Mehls oder Brotes und Untersuchung der Asche, die schon durch ihr relatives Gewicht eine Verfälschung anzeigen würde, als das sicherste Mittel beibehalten.

Hr. G. Thenius berichtet über Versuche, die er in grossem Maassstabe mit den Oelen aus dem Holztheer angestellt hat. Er hat das durch Destillation aus dem Theer erhaltene Rohöl von Holzgeist, Essigsäure und Kreosot sorgfältig befreit und dann mehrfach rectificirt. Dabei erhielt er schliesslich folgende Fractionen:

1) bei 47—52° siedend, wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, von aromatischem und an Chloroform erinnerndem Geruch und vom spec. Gew. 0.660, etwas löslich in Wasser. Mit reiner Salpetersäure bildet sich beim Erwärmen eine Nitroverbindung, ebenso erzeugt Chlorgas einen stark riechenden Körper. Hr. Thenius nennt diese Fraction Iridol und glaubt, dass sie verschieden von dem Reichenbach'schen Eupion ist.

2) bei 52—55° siedend, wasserhelle, minder stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.700 deren Geruch an Terpentinöl erinnert, unlöslich in Wasser. Sie giebt auch eine Nitroverbindung und eine Chlorverbindung, welche wie Citronenöl riecht. Er giebt deshalb dieser Fraction den Namen Citriol.

3) bei 57—60° siedend, ist eine Flüssigkeit, die geringen Geruch besitzt, das spec. Gew. 0.750 hat. Die Chlorverbindung, ebenfalls durch Einwirkung von Chlorgas erhalten, hat Himbeergeruch, daher nennt er die Fraction Rubidol.

4) bei 60—70° siedend, spec. Gew. 0.800 hat geringen Geruch nach Leder, deshalb wird sie Coridol genannt. Chlorgas bildet einen Krystalle absetzenden Körper.

5) bei 70—80° siedend, spec. Gew. 0.850, hat benzolähnlichen Geruch, daher Benzidol genannt; rauchende Salpetersäure bildet eine zimmtartig riechende Nitroverbindung, Chlorgas eine beim Stehen Krystalle absetzende Verbindung, die beim Erhitzen sich zersetzt und neben Wasser einen stark zimmtartig riechenden öligen Körper übergehen lässt. Der Verfasser setzt diese Versuche fort, die bei der Flüchtigkeit der Substanzen nur dann erfolgreich werden können, wenn man mit sehr grossen Quantitäten arbeitet (es sind jedesmal 400 Kg. rohes Holzöl der Destillation unterworfen worden). Nachträglich sei noch erwähnt, dass bei den Destillationen anfangs stets grosse Rückstände in den Retorten bleiben, so bei der ersten Destillation 100 Kg. (25 pCt.), nach dem Schütteln mit Natronlauge zur Entfernung des Kreosots und Abheben des Oels 40 pCt. u. s. w.

Im Archiv der Pharmacie (April) giebt Hr. O. Hesse eine Uebersicht über die Alkaloide der Chinarinden, die er bereits in den Berichten (X. 2152) ausführlicher gegeben hat; ferner theilt er mit, dass die Codeïnreaction mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure in der Weise auszuführen sei, dass man 2—3 Mgr. feingepulvertes und im Exsiccator getrocknetes Codeïn mit 1—1.5 Cc. Schwefelsäure übergiesst. Die Auflösung erfolgt sogleich. Bei reiner Schwefelsäure bleibt die Lösung farblos. Wendet man dagegen eine mit einer geringen Menge Eisenchlorid versetzte Schwefelsäure an, dann erfolgt Blaufärbung.

Hr. J. Jobst macht Mittheilung über verschiedene Präparate von gerbsaurem Chinin, die er auf ihren Gehalt an Chinin untersucht hat. Er versuchte verschiedene Methoden zur Zersetzung des Tannats und fand als das beste: Zusammenreiben mit frisch bereitetem Kalkbrei, Eintrocknen der Masse auf dem Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform. Hr. Jobst hat nun gefunden, dass Chinin und Gerbsäure Verbindungen der verschiedenartigsten Zusammensetzung geben, dass man daher, um gleichmässige Präparate zu erhalten, stets dieselben Mengen Chininsulfat und Gerbsäure anwenden müsse. Die sogenannten nicht bitter schmeckenden Chinintannate verdanken diese Eigenschaft ihrem zu geringen Gehalt an Chinin. Hr. Jobst hat in einem solchen „geschmacklosen Chinin" statt der von der Pharmacopöe verlangten 22.5 — 23 pCt. Chinin 4.46 pCt. Chinin, 7.33 pCt. Cinchonidin, 11.97 pCt. Conchinin (Chinidin) gefunden. Er empfiehlt daher die jedesmalige Prüfung auf den Gehalt an Alkaloïden und deren Reinheit.

Der oben erwähnte Chloroformauszug in einem Becherglas verdunstet und bei 120° getrocknet giebt die Summe der Alkaloïde an. Der Inhalt des Bechergläschens in wenig Wasser mittelst einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtrirt und mit 3 — 4 Cc. Aether und überschüssigem Ammoniak übergossen und umgeschüttelt,

muss eine klare, in zwei Schichten sich theilende Flüssigkeit geben, wenn nur Chinin vorhanden war.

Hr. C. Jehn macht in einer Notiz über Butteruntersuchung nach Hehner darauf aufmerksam, dass nach seinen eigenen Untersuchungen guter und reiner Butter die Summe der nicht in Wasser löslichen Fettsäuren bis auf 89 pCt. stieg, dass daher die von Hehner gegebene Grenzzahl von 88 pCt zu niedrig gegriffen sei und man als Grenzzahl nach dem Vorschlage von Kretzschmar die Zahl 90 pCt. setzen müsse.

Hr. E. Heintz macht in der Zeitschrift für analytische Chemie (Separatabdruck aus Bd. 17) den Vorschlag, bei der Ausmittelung der Alkaloïde in gerichtlich-chemischen Analysen nach der Stas-Otto'schen Methode nicht die Alkaloïde aus ihren Lösungen auszuschütteln, sondern die nach Verdunstung des Alkohols bleibenden sauren wässerigen Rückstände mit weissem Bolus, der vorher mit Salzsäure ausgekocht und dann gut ausgewaschen ist, anzurühren, im Wasserbade zu trocknen, und dann mit dem betreffenden Lösungsmittel auszuziehen u. s. w.

---

247. Georg Wagner, aus St. Petersburg, im April 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 6./18. April 1878.

Hr. M. Kaschirsky theilt über „Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromanhydride der Monobromsäuren der α-Reihe" mit. In der Absicht, den Mechanismus der von Winogradoff studirten Reaction zinkorganischer Verbindungen auf Bromacetylbromür (diese Berichte X, 407), welche bekanntlich vollkommen unerwartete Resultate geliefert hat, aufzuklären, unternahm Hr. Kaschirsky eine Untersuchung des Verhaltens von Zinkmethyl gegenüber den Bromanhydriden der höheren Homologen der Bromessigsäure [1]). Durch Zusammenbringen von Zinkmethyl mit α-Brompropionylbromür (destillirt ohne sich zu zersetzen bei 155°) wurde ein Hexylalkohol erhalten, der bei 118—119° siedete und unter —25° fest wurde. Das aus ihm dargestellte Chlorür ging gegen 112° über und erstarrte bei —2°. Der Siedepunkt des Jodanhydrids wurde bei circa 140°, der Gefrierpunkt bei —3° gefunden. Das correspondirende Hexylen destillirte zwischen 72—74° und ging mit Brom in eine feste, bei 169° schmelzende Verbindung ein. Die Oxydation des Alkohols lieferte Aceton und Essigsäure. Diese Er-

---

[1]) Die nachstehenden Bromanhydride der Monobromsäuren wurden durch Einwirkung von Br auf die Bromanhydride der entsprechenden Säuren bei 100° in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Ihre Zugehörigkeit in die α-Reihe wurde durch Ueberführung in Brom- und Oxysäuren controlirt.

gebnisse zwingen in dem in Rede stehendem Alkohol Dimethylisopropylcarbinol anzuerkennen. Einige Verschiedenheiten in den Eigenschaften des Derivats dieses Alkohols mit den kürzlich von Pawloff (diese Berichte XI, 513) beschriebenen Eigenschaften der Derivate des Dimethylisopropylcarbinols hat Hr. Kaschirsky durch ein Studium der letzteren, welche er aus dem ihm von Hrn. Pawloff zur Verfügung gestellten Tetramethyläthylen hergestellt, beseitigt.

Als Produkt der Einwirkung von Zinkmethyl auf α-Bromisobutyrylbromür, welches unverändert bei 162—163° übergeht, wurde Pentamethyläthol erhalten.

Das Bromanhydrid der normalen α-Brombuttersäure (Siedep. 173°) lieferte unter dem Einflusse von $Zn(CH_3)_2$ gleichfalls einen Heptylalkohol. Derselbe siedete bei 138—140°, hatte einen charakteristischen campherartigen und zugleich an Schimmel erinnernden Geruch, wurde selbst bei —30° nicht fest, gab ein Chlorür von dem Siedepunkte 135—138° und ein bei 145—147° übergehendes und sich dabei ziemstark zersetzendes Jodür. Die beiden letzteren Verbindungen waren bei —15° nicht zum Erstarren zu bringen. Das dem Alkohol correspondirende Heptylen destillirte bei 92—95° und bildete mit Brom eine flüssige Verbindung. Unter dem Einflusse oxydirender Agentien gab der Alkohol Aceton, wahrscheinlich Methyläthylketon und Essigsäure. Diese Ergebnisse stellen die Wahl zwischen zwei Formeln für den Alkohol frei: entweder ist derselbe Dimethylbutylcarbinol

$$(CH_3)_2\,COH\,.\,CH\,.\,(CH_3)\,(C_2H_5)$$

oder Methyläthylisopropylcarbinol

$$(CH_3)\,(C_2H_5)\,COH\,.\,CH\,.\,(CH_3)_2.$$

Der Autor giebt jedoch, auf einige Analogien in den Siedepunkten sich berufend, der zuletzt angeführten Formel den Vorzug und erklärt die grosse Differenz in den Siedepunkten dieses Alkohols und des von Pawloff (diese Berichte IX, 1311) gleichfalls als Methyläthylisopropylcarbinol beschriebenen Produkts (Siedep. 124—127°) successiver Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Isobutyrylchlorid durch die Annahme, die Angaben von Pawloff bezögen sich auf ein Gemisch dieses Alkohols mit Dimethylisopropylcarbinol.

Die Entstehung tertiärer Alkohole in den besprochenen Fällen im Gegensatze zu der Bildung secundärer Alkohole in der Reaction zinkorganischer Verbindungen auf Bromacetylbromür widerspricht nicht nur, nach Kaschirsky's Meinung, der von ihm vorgeschlagenen Interpretation des Mechanismus der besagten Reaction (diese Ber. X, 408), sondern bestätigt im Gegentheil deren Richtigkeit. Nach seiner Vorstellungsweise führt die erste Phase der in Rede stehenden Reactionen, die von der allgemeinen Richtung, nach welcher die Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Chloranhydride der Säuren verläuft,

nicht abweicht, die Bildung von Glycolderivaten, welche unter den Reactionsbedingungen in Aldehyde oder Ketone und $Zn\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$ zerfallen, nach sich. Alsdann setzt er voraus, dass, wie aus Aldehyden, so auch aus Ketonen in nascirendem Zustande unter dem Einflusse zinkorganischer Verbindungen Alkohole darstellbar wären. In Fällen, wo, wie aus den Derivaten primär tertiärer Glycole, als Zwischenprodukte Aldehyde auftreten — entstünden secundäre Alkohole, in denen Ketone producirt werden — tertiäre. Nun ist es aber aus folgenden Formeln ersichtlich, dass, ausser der Bromessigsäure, die Bromanhydride aller ihrer Homologen der α-Reihe als Produkte der ersten Reactionsphase Derivate entweder secundär-tertiärer oder tertiärer Glycole

$$\begin{array}{ccc} CH_2Br & (CH_3)CH.Br & (CH_3)_2CBr \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ (CH_3)_2C.(OZnCH_3) & (CH_3)_2C(OZnCH_3) & (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{array}$$

welche in Ketone zerfallen und folglich als Endprodukte, wie nachstehende Gleichungen veranschaulichen, tertiäre Alkohole liefern müssen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH_3.CHBr \\ \vdots \\ COBr \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{c} CH_3.CHBr \\ \vdots \\ (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{array} + Zn\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$$

$$\begin{array}{c} CH_3.CHBr \\ \vdots \\ (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{array} - Zn\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} = \begin{array}{c} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH(CH_3)_2 \end{array} + Zn(CH_3)_2$$

$$= (CH_3)_2.COH.CH(CH_3)_2.$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} (CH_3)_2CBr \\ \vdots \\ COBr \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2CBr \\ \vdots \\ (CH_3)_2COZnCH_3 \end{array} + Zn\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$$

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2CBr \\ \vdots \\ (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{array} - Zn\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} = \begin{array}{c} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ C(CH_3)_3 \end{array} + Zn(CH_3)_2$$

$$= (CH_3)_3COH.(CH_3)_3.$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{c} C_2H_5.CHBr \\ \vdots \\ COBr \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{c} C_2H_5.CHBr \\ \vdots \\ (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{array} + Zn\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$$

$$\begin{array}{c} C_2H_5CHBr \\ \vdots \\ (CH_3)_2C(OZnCH_2) \end{array} - Zn\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} = \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH.(CH_3)_2 \end{array} + Zn(CH_3)_3$$

$$= (C_2H_5)(CH_3)COH.CH(CH_3)_2.$$

Obgleich nun die Entstehung von Dimethylisopropylcarbinol aus Brompropionylbromür und von Pentamethyläthol aus Bromisobutyrylbromür in ganz einfacher Weise, ohne zu der Annahme statthabender Umgruppirung Zuflucht nehmen zu müssen, erklärt werden kann, glaubt Hr. Kaschirsky dennoch, angesichts des Verlaufs der Reaction zwischen Bromacetylbromür und zinkorganischen Verbindungen und dem, nach seiner Meinung, von ihm als wahrscheinlich hingestelltem Entstehen von Methyläthylisopropylcarbinol bei Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ auf α-Brombutyrylbromür, auch in derselben Weise, wie er es beim Bromacetylbromür gethan, auffassen zu müssen.

Hr. W. Rudneff berichtet über die Entstehungsreaction der Senföle bei Einwirkung von Jod auf aromatische zweifach substituirte Thioharnstoffe und auf die Alkylaminsalze der Alkythiocarbaminsäuren. Er hat sich überzeugt, dass ausser den Produkten, deren Bildung bei Einwirkung von Jod auf Diphenylthioharnstoff und auf das Aethylaminsalz der Aethylthiocarbaminsäure Hofmann beobachtet hat, noch andere entstehen und dass deshalb die Gleichungen, durch welche der Letztere den Verlauf dieser Reactionen ausdrückt, der Wirklichkeit nicht vollkommen entsprechen. Es hat sich nämlich erwiesen, dass im ersten Falle ausser Phenylsenföl, jodwasserstoffsaurem Triphenylguanidin und Schwefel, deren Bildung Hofmann constatirt hat, noch jodwasserstoffsaures Anilin folgender Gleichung gemäss entsteht:

$$CS(NHC_6H_5)_2 + HJ = CSNC_6H_5 + C_6H_5NH_2 . HJ$$

und deshalb die Entstehungsreaction des Senföls durch nachstehende Gleichung auszudrücken ist:

$$3CS(NHC_6H_5)_2 + J_2 = 2CSNC_6H_5 + CN_3H_2(C_6H_5)_3HJ + C_6H_5NH_2 . HJ + S.$$

Diese Vorstellungsweise des Reactionsverlaufs wird durch die Bestimmung der verbrauchten Menge Jod bestätigt. Es wurde nämlich statt 12.45 Gr. Jod, welche die Theorie zu der durch die angeführte Gleichung ausgedrückten Umwandlung von 33.5 Gr. Diphenylthioharnstoff verlangt; 12.04 Gr. Jod verbraucht. Führt man die Reaction in weingeistiger Lösung aus, so ist die Ausbeute an Senföl, wegen der Bildung von Nebenprodukten, nicht grösser als 16 pCt., während eine in Lösung in Benzol veranstaltete Reaction mehr als 60 pCt. Senföl giebt. —

Ferner giebt Rudneff an, dass bei Einwirkung von Jod auf das Aethylaminsalz der Aethylthiocarbaminsäure Aethylsenföl, jodwasserstoffsaures Aethylamin, S, CS_2 und Diäthylthioharnstoff entstehen und dass die von Hofmann gegebene Gleichung:

$$CS(NH.C_2H_5)(SNH_3.C_2H_5) + J_2 = CSNC_2H_5 + C_2H_5NH_2 . HJ + HJ + S$$

nur die erste Reactionsphase ausdrückt. Der bei der Reaction frei-

werdende Jodwasserstoff giebt nämlich mit überschüssigem thiocarbaminsaurem Salze CS_2:

$$CS(NHC_2H_5)(SNH_3C_2H_5)+HJ = CS(NHC_2H_5)SH+C_2H_5NH_2.HJ$$
$$CS(NHC_2H_5)SH + HJ = CS_2 + C_2H_5NH_2 . HJ;$$

während Diäthylthioharnstoff folgender Gleichung gemäss entsteht:

$$CS(NHC_2H_5)SNH_3C_2H_5) + J_2 = CS(NHC_2H_5)_2 + 2HJ + S.$$

Der ganze Verlauf der Reaction, welche mit trockenem krystallinischem Aethylaminsalze der Aethylthiocarbaminsäure in einer Lösung in absolutem Alkohol ausgeführt wurde, ist, wie nach der verbrauchten Menge Jod geschlossen werden kann, durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$5CS(NH.C_2H_5)(SNH_3 . C_2H_5) + 3J_2$$
$$= 2CSNC_2H_5 + 2CS_2 + 6C_2H_5NH_2.HJ + CS(NHC_2H_5)_2 + 3S.$$

Zur Umwandlung von 19.48 Gr. des Salzes wurden nämlich 17.5 Gr. Jod, statt der theoretisch erforderlichen 17.9 Gr. verwendet.

Bei Einwirkung von Jod auf eine siedende alkoholische Lösung von Diäthylthioharnstoff werden die Elemente des Schwefelwasserstoffs unter Schwefelabscheidung eliminirt, die Reaction verläuft jedoch alsdann in einer anderen Richtung, als beim Diphenylthioharnstoff: es wird nämlich als Endprodukt kein Senföl erhalten. —

Hr. Rudneff macht noch eine vorläufige Mittheilung über Trimethylcarbinamin $C(CH_3)_3NH_2$, welches von Butlerow als ein Nebenprodukt bei der Darstellung der Trimethylessigsäure erhalten worden ist, und bestätigt Linnemann's Angaben bezüglich der Eigenschaften dieses Amins. Es siedet unter dem Drucke von 760 Mm. bei 45°; sein chlorwasserstoffsaures Salz $C_4H_9NH_2HCl$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen Blättern; das Platinchlorid-Doppelsalz $(C_4H_9NH_2 . HCl)_2PtCl_4$ stellt ein gelbes, krystallinisches Pulver vor. Mit CS_2 verbindet sich das Amin zu dem thiocarbaminsauren Salze $CS(NHC_4H_9)(SNH_3C_4H_9)$, aus welchem vermittelst Quecksilberchlorid das tertiäre Butylsenföl $C(CH_3)_3NCS$ dargestellt worden ist. Letzteres siedet bei 142°, schmilzt bei 10.5°, hat einen angenehmen aromatischen Geruch und giebt unter dem Einflusse von NH_3 und des Trimethylcarbinamins die correspondirenden, gut krystallisirenden Thioharnstoffe. Das Amin verbindet sich unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen direct mit dem tertiären Jodbutyl.

Die HH. Beilstein und Kurbatow geben an, dass bei Einwirkung von Ammoniumsulfid auf das symmetrische Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2NO_2$ Dichloranilin und Dichlorazoxybenzid $(C_6H_3Cl_2N)_2O$ entstehen. —

Hr. Jeremin hat, wie Hr. Beilstein mittheilt, entdeckt, dass Ozon von einer wässerigen Oxalsäurelösung in beträchtlichem Maasse absorbirt wird und in gelöstem Zustande beliebig lange aufbewahrt werden kann. Nach seinen Beobachtungen eignet sich die frisch

bereitete Lösung weniger zum Desinficiren, als die bereits einige Zeit gestandene. In Gasform soll Ozon sich besser bei Lichtzutritt als im Dunkeln aufbewahren lassen. Alsdann hat Jeremin aus pulverisirtem Bimsstein, Paraffin, Wachs und Colophonium einen Kitt bereitet, welcher vom Ozon nicht angegriffen wird und aus welchem Pfropfen, Hähne, Röhren und dergleichen Utensilien angefertigt werden können. Zum Arbeiten mit Substanzen, welche das Paraffin angreifen, empfiehlt er eine aus Glycerin und Gelatine bereitete Composition.

Hr. F. Wreden hat gewöhnlich den Campher durch Erhitzen auf 190° mit schwacher Salzsäure (spec. Gew. 1.03) in eine isomere flüssige Modification übergeführt (Sdp. 187—193°; spec. Gew. 0.913 bei 0°), welche bei —17° nicht fest wird. Dieselbe absorbirt Sauerstoff aus der Luft, besonders in directem Sonnenlicht und giebt keinen Silberspiegel beim Kochen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Hr. Wreden nimmt an, dass bei der Isomerisation eine Umlagerung eines Methylrestes aus der Normalpropylseitenkette in den Hydrobenzolkern stattfindet, so dass der neue Campher bei entsprechender Behandlung Dimethyläthylbenzol liefern wird. Eine ausführliche Untersuchung ist im Gange. Durch vorliegende vorläufige Mittheilung möchte sich Hr. Wreden die Selbstständigkeit obiger theoretischer Ansicht sichern, sowie das Recht der weiteren Untersuchungen, welche die Uebergänge der isomeren Campherarten in ein- und mehrbasische Säuren zum Gegenstande haben. Der neue flüssige Campher liefert unter den Bedingungen, unter welchen gewöhnlicher Campher Rechtscamphersäure giebt, nicht letztere, sondern vornehmlich zwei feste Säuren, eine schwerlösliche und eine leichtlösliche. —

Hr. Eltekoff hat in diesen Berichten (VI, 558) angegeben, dass, während Aethylenchlorür, ebenso wie Aethylenbromür, unter dem Einflusse von H_2O und PbO, Aethylenglycol nebst einer geringen Menge Aethylenoxyds, liefern, Propylenchlorür sich bei dieser Reaction anders verhält, als Propylenbromür. Seinen Beobachtungen zu Folge entstand nämlich aus $C_3H_6Br_2$ nur Aceton, während $C_3H_6Cl_2$ ausser dieser Verbindung noch Propylenglycol gab. Diese Angaben, welche mit denjenigen Linnemann's, bezüglich der Entstehung aus Propylenchlorür beim Erhitzen mit H_2O eines Gemenges von Propylaldehyd mit Aceton und aus $C_3H_6Br_2$ von der letzten Verbindung allein, im Einklange stehen werden durch neue Experimente Eltekoff's widerlegt. Derselbe hat nämlich jetzt gefunden, dass die Haloidverbindungen des Aethylens nicht Aethylenoxyd, sondern Acetaldehyd geben, und dass die beiden erwähnten Propylenderivate sich gegenüber dem Wasser und PbO durchaus gleich verhalten. Erhitzt man nämlich $C_3H_6Br_2$ oder $C_3H_6Cl_2$ binnen 5—6 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit überschüssigem PbO und H_2O (15 bis 20 Volum) auf 140—150°, so wird in beiden Fällen, neben Propylen-

glycol, Aceton und Propylaldehyd erhalten. Die Ausbeute an Glycol im Verhältniss zu den beiden anderen Reactionsprodukten ist sehr verschieden. In einigen Fällen wurde mehr Glycol, als flüchtige Verbindungen erhalten, in anderen umgekehrt mehr der letzteren, als des ersteren. Je weniger Wasser zu der Reaction genommen wurde, je saurer die Lösung nach dem Erschöpfen der Einwirkung war (die Lösung bei den in Rede stehenden Experimenten zeigt stets eine schwach saure Reahtion) und je länger man erhitzte, um so weniger wurde Glycol und um so mehr des anderen Produkt erhalten. Einige Male, als die Lösung beträchtlich sauer reagirte und ohne vorhergehender Neutralisation der Destillation unterworfen war, wurde sogar gar kein Glycol erhalten. Eine solche Abhängigkeit des Reactionsprodukts von den angeführten Bedingungen erweckte in Eltekoff die Vermuthung, dass der Aldehyd und das Aceton ihre Entstehung einer Zersetzung des Glycols verdanken.[1]) Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu controliren, erhitzt er eine schwache wässerige Propylenglycollösung auf 180—190° und erhielt dabei wirklich ein Gemenge von Aceton und Propylaldehyd. — Isobutylenbromür liefert unter den beim Propylenbromür eingehaltenen Bedingungen, wie dies auch Nevole schon gezeigt hat, Isobutylaldehyd und verhältnissmässig wenig Isobutylenglycol. Das Bromür des Trimethyläthylens giebt in beinahe theoretischer Menge Isopropylmethylketon (23 Gr. $C_5H_{10}Br_2$ haben etwas mehr als 8 Gr. des rohen Ketons geliefert, während die Theorie 9 Gr. verlangt); die gleichzeitige Bildung des Amylenglycols ist dem Autor zu constatiren nicht gelungen, dafür hat er aber gefunden, dass dieser zweiwerthige Alkohol verhältnissmässig leichter, als die anderen erwähnten Glycole, Wasser abgiebt. Man braucht das wasserfreie Glycol nur einige Stunden auf 220° zr erhitzen, um die Zersetzung desselben in $C_5H_{10}O$ und H_2O zu bewerkstelligen, während weder $C_2H_6O_2$, noch $C_3H_8O_2$ unter den angeführten Bedingungen eine Veränderung erleiden. — $CH_3CHBr.CHBr.CH_3$ giebt Methyläthylketon, $(CH_3)_2CBr.CBr.(CH_3)_2$ — Pinakolin.

Alle die Ergebnisse resumirt Eltekoff in folgender Weise: die Haloidverbindungen der Olefine werden unter dem Einflusse von Wasser und PbO in Glycole umgewandelt, welche durch Wasserverlust in die zugehörigen Aldehyde und Ketone übergeführt werden. Die primären Glycole geben unter diesen Bedingungen Aldehyde, die primär-secundären, worauf schon Flawitzky (diese Berichte X. 2240) hingewiesen hat, — Aldehyde und Ketone; die primär-tertiären, die secundären, die secundär-tertiären und die tertiären Ketone. —

[1]) Ihr Correspondent hält es für seine Pflicht darauf aufmerksam zu machen, dass die bereits im Jahre 1876 mit Isobutylenbromür, Isobutylen- und Aethylenglycol von Nevole (diese Berichte IX, 447) ausgeführten Experimente diese verspätete Vermuthung auf dieselbe Weise, wie Hr. Eltekoff es erst jetzt thut, bestätigt haben.

Hr. Eltekoff schlägt vor, diese Reaction, welche verhältnissmässig wenig Material in Anspruch nimmt, bei der Bestimmung der Structur der Olefine zu verwerthen. In der Absicht die Constitution des Diamylens zu ermitteln, behandelte er die Bromverbindung desselben mit H_2O und PbO und erhielt dabei eine Flüssigkeit, welche bei 192—194° siedet, farblos ist und einer an gewöhnliches Pinakolin erinnernden, wenn auch weit angenehmeren Geruch hat. Mit Natriumbisulfit geht sie in keine Verbindung ein und wird durch Ag_2O nicht oxydirt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{20}O$.[1]) Die Verbindung wird von Oxydationsmitteln nur äusserst schwer angegriffen; um sie zu oxydiren ist eine sehr concentrirte Chromsäurelösung und dauerndes Erhitzen erforderlich, woraus Eltekoff den Schluss zieht, die fragliche Verbindung gehöre den Pinakolinen, welche bekanntlich den oxydirenden Wirkungen grossen Widerstand leisten, an. Der Oxydationsversuch misslang und die Entscheidung der Structur des in Rede stehenden Ketons verschiebt Hr. Eltekoff bis auf neue Experimente. — Bezüglich der von Kaschirsky publicirten Experimente (diese Berichte X, 1104) hebt Hr. Eltekoff hervor, er habe bereits im Jahre 1874 der physico-chemischen Section der Naturforschenden-Gesellschaft in Charkow mitgetheilt,[2]) dass beim Erhitzen von Propylenglycolchlorhydrin mit ZnO auf 160° Propylaldehyd entsteht. Später habe er sich überzeugt, dass dasselbe Verhalten auch PbO zeigt, während sorgfältiger, als früher, ausgeführte Eyperimente ihn über die gleichzeitige Bildung von Aceton belehrt hätten. —

Hr. Setschenoff macht eine vorläufige Mittheilung über Gerinnung des Hühnereiweisses im Vacuum. Während des Studiums des Verhaltens der Albumine zu CO_2 bemerkte er zufällig, dass beim Kochen des Eiweisses des Hühnereies im Vacuum bei 30—35° ein Theil desselben zuerst in gallertartige und alsdann in feste, faserartige Flocken, welche den Fasern des Blutfibrins ähnlich sind, übergeht. Diese Thatsache rief in ihm die Vermuthung hervor, die gallertartige Consistenz der inneren, das Dotter umhüllenden Eiweissschichten sei eigentlich das Resultat der gallerartigen Coagulation. Ausserdem dürfte, analog der Blutgerinnung, angenommen werden, dass im Eigelb Substanzen enthalten sein müssen, welche die Coagulation begünstigen. Und in der That hat der Versuch diese Vermuthung gerechtfertigt. Das Hinzusetzen geringer Mengen des mit Wasser verdünnten Eidotters zum Eiweiss beschleunigt in beträchtlichem Maasse die Gerinnung und vergrössert die Ausbeute des coagulirten Albumins.

---

[1]) Diese Verbindung ist, ihren Eigenschaften nach zu urtheilen, wohl identisch mit dem sogenannten Diamylenoxyd von Bauer und Schneider.

[2]) Protokolle der Sitzungen physico-chemischer Section der Naturforscher-Gesellschaft in Charkow 1874, S. 17.

Die Fortsetzung dieser Untersuchung behält sich Hr. Setschenoff vor. —

Hr. Flawitzky hat aus Aethylamyloxyd, welches ihm $C_5H_{11}J$ von dem Drehungsvermögen +0.6° geliefert hat, Amyljodür von dem Rotationsvermögen +0.07° dargestellt und dieses letztere in reines Isopropyläthylen übergeführt. Das so erhaltene Pentylen siedet bei 20.2 (749 Mm.), hat bei 0° spec. Gew. 0,648 und wird durch CrO_3 in Aceton, Essigsäure und eine kohlenstoffreichere, wahrscheinlich Isobuttersäure, übergeführt. Das diesem Amylen correspondirende Glycol siedet bei 200.5°—201.5° und giebt unter dem Einflusse von $K_2Cr_2O_7$ und SO_4H_2 Aceton, Spuren eines Aldehyds und von den Säuren, hauptsächlich Isobuttersäure. Flawitzky hat ferner gefunden, dass verdünnte Schwefelsäure (1 Th. SO_4H_2 und 1 Th. H_2O) sich als das beste Wasserentziehungsmittel aus den Glycolen erwiesen hat. Trimethyläthylen- und Isopropyläthylenglycole liefern beim Behandeln mit diesem Reagens dieselben Produkte wie P_2O_5 und $ZnCl_2$, jedoch in weit grösserer Menge.

Hr. Menschutkin verliest für Hrn. C. O. Cech eine vorläufige Mittheilung über Einwirkung der Trichlormilchsäure auf Harnstoff.

Hr. Mendelejeff theilt für Hrn. Schöne über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegenüber den Sauerstoffverbindungen des Thalliums mit.

Hr. Menschutkin macht bekannt, dass er sich überzeugt habe, dass sich in die Untersuchung der Aetherificationlprimärer und secundärer Alkohole einige Fehler eingeschlichen haben. Die formulirten Regelmässigkeiten scheinen übrigens hierdurch nicht beeinträchtigt zu werden, wenn auch die Zahlen, welche die Aetherificationsgrenzen ausdrücken, eine Veränderung erleiden. Der Autor wiederholt alle früheren Experimente und wird die Resultate in der nächsten Gesellschaftssitzung mittheilen. Nach den neuen Bestimmungen stimmt die Grenze des äthylessigsauren Systems mit Berthelot's Angaben überein.

Ihr Correspondent verliest eine Abhandlung des Hrn. O. Miller über isomere Nitrophtalsäuren. Dem hierüber von dem Autor selbst der deutschen chemischen Gesellschaft bereits Mitgetheiltem (diese Berichte XI, 393) wäre noch Folgendes beizufügen. Der neutrale Aethylester der neuen Nitrophtalsäure wird durch Sättigen ihrer weingeistigen Lösung mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Diese Verbindung wird nach dem Ausfällen durch Wasser, Befreien mittelst Sodalösung von dem sauren Methylester, welcher sich nur in sehr geringer Menge bildet, und Waschen als ein dickflüssiges, gelbliches Liquidum, das nach einiger Zeit zu einer dichten, krystallinischen Masse erstarrt, erhalten. Der Ester schmilzt bei 32° zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit, welche nach dem Abkühlen auf 0° nicht wieder fest wurde und erst nachdem sie mit einem Krystall des

Esters in Berührung gebracht war, erstarrte. Diese Leichtigkeit, mit der die Isonitrophtalsäure den neutralen Aethylester bildet, unterscheidet sie scharf von der gewöhnlichen, prismatischen, welche bei einer 24 stündigen Behandlung ihrer weingeistigen, siedenden Lösung mit H Cl nur 16—20 pCt. des neutralen Esters giebt und zum grössten Theil in den sauren, in Soda leicht löslichen Methylester übergeht. Da in der Literatur bezüglich der Eigenschaften des neutralen Aethylesters der gewöhnlichen Nitrophtalsäure einander widersprechende Angaben sich vorfinden. — Faust hat diese Verbindung zuerst (Zeitschrift f. Chem. 1869, 107) als eine ölartige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit in Krystallen erstarrt, später (Liebig's Annalen 160, 56) als ein gelbliches, über 300° siedendes und dabei sich stark zersetzendes Oel beschrieben, während nach den neuesten Angaben von Baeyer (diese Berichte X, 125) der Ester leicht krystallisirbar sein soll, — so entschloss sich Hr. Miller diese Verbindung aus der ihm zur Verfügung stehenden reinen, prismatischen Säure herzustellen.

Der in Rede stehende Ester wurde als ein braungelbes Oel, welches weder nach längerem Stehen über SO_4H_2, noch durch Berührung mit dem krystallinischen Ester zum Krystallisiren zu bringen war, erhalten. Bei der Destillation ging er zum grössten Theil unzersetzt unter 300° über. Bei wiederholter Rectification (nicht mehr als 5 Gr. auf ein Mal) siedete er fast constant bei 295° unter Zurücklassung nur einer sehr geringen Menge von Zersetzungsprodukten. Nach wie wie vor der Rectification stellte der Ester eine hellgelbe, schwach riechende und neutral reagirende Flüssigkeit vor. Angesichts dieser Resultate neigte sich Hr. Miller zu der Meinung, Faust habe das erste Mal ein Gemisch der Ester beider Säuren, wobei derjenige der Isonitrophtalsäure vorwaltete, und zuletzt den reinen, oder wie nach dem Siedepunkte geschlossen werden kann, fast reinen Ester der prismatischen Säure in Händen gehabt, während die Angaben von Baeyer sich auf den Ester der Isonitrophtalsäure beziehen [1]). — Faust's Angabe, nach welcher bei der Redution des salzsauren Nitrophtalsäurelösung durch Sn Kohlensäure abgespalten und Amidobenzoësäure gebildet wird, hat sich nur zum Theil als richtig erwiesen. Es zeigte sich nämlich, dass während des Reductionsprocesses CO_2 nicht entbunden wird Die entstehende Zinnverbindung setzt sich während der Reaction in farblosen, oder schwach gelblichen, mehr oder weniger langen Nadeln ab; löst sich beim Erwärmen in reinem Wasser, wobei die Lösung sich stark bräunt, auf und krystallisirt nach dem Erkalten in hellbraunen, glänzenden, rhombischen Tafeln und in Nadeln, gewinnt aber beim Umkrystallisiren

[1]) Daraus zieht Hr. Miller den Schluss, dass die von Bayer kürzlich beschriebene Oxyphtalsäure nicht der prismatischen, sondern der neuen Nitrosäure correspondirt.

aus verdünnter Salzsäure die ursprüngliche Farbe und Form wieder und wird niemals in den die Zinnverbindung der Metaamidobenzoësäure characterisirenden, krystallinischen Krystallen erhalten. Ihre Zusammensetzung wird, wie die Chlorbestimmung lehrt, am besten durch die Formel

$$C_6H_3(CO_2H)_2 . NH_2 . HCl + SnCl_2 + 2H_2O$$

ausgedrückt. Die aus der Zinnverbindung abgeschiedene Säure erwies sich, wie auch Faust gefunden, als Metaamidobenzoësäure. Die angeführten Thatsachen führten zu dem Schlusse, dass die CO_2-Abspaltung nicht während der Reduction, sondern bei dem Einengen der nach dem Ausfällen des Zinns vermittelst SH_2 resultirenden salzsauren Lösung der Amidosäure vor sich geht. Die bei der Reduction der Isonitrophtalsäure [1]) entstehende Zinnverbindung liefert gleichfalls Metaamidobenzoësäure, unterscheidet sich aber scharf von der oben beschriebenen in der Hinsicht, dass sie, selbst nach starkem Abkühlen, aus dem Reactionsgemische nicht ausgefällt wird.

---

248. R. Gerstl, aus London, den 1. Mai.

Ein Vortrag von Hrn. Sorby in der chemischen Gesellschaft am 4. v. M. machte uns mit einer Methode, den Brechungsindex eines Körpers zu bestimmen, bekannt. Die Methode ist einfach und präcise Ein Punkt, eine Linie, oder ein Liniennetz, auf einer Glasscheibe markirt, wird in den Focus eines Mikroskops eingestellt; es wird dann der Gegenstand, dessen Refractionsindex zu erforschen ist, auf die Scheibe gelegt (eine Flüssigkeit natürlich in einer Zelle) und der auf der Scheibe markirte Punkt u. s. w. nochmals eingestellt. Aus den so erhaltenen Daten ist dann μ, der Brechungsindex, leicht zu berechnen.

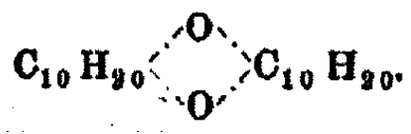
In der Sitzung am 18. v. M. kamen die folgenden Mittheilungen vor:

W. A. Tilden, „Terpin und Terpinol". Erstere Substanz, $C_{10}H_{20}O_2 . OH_2$, wurde nach Wiggers' Methode dargestellt. Ein Gemenge von 1 Vol. Salpetersäure, 1 Vol. Methylweingeist und 2½ Vol. rectificirtem Terpentinöl wird etwa zwei Tage stehen gelassen und dann, nach Zusatz von etwas Weingeist, in einer flachen Schale krystallisiren gelassen. Man erhält die nämlichen Krystalle gleichviel ob amerikanisches oder französisches Terpentinöl verarbeitet wird, allein keine krystallinische Verbindung wird aus den Terpenen der Orangegruppe gewonnen. Durch Einwirkung von äusserst verdünnter Salzsäure und nachheriges Destilliren ging bei 205 — 215° ein farb-

---

[1]) Auch in diesem Falle wird CO_2 nicht entbunden.

loses Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ über; die Structurformel ist wahrscheinlich



Wird in dieses Oel trockene Salzsäure geleitet, so färbt es sich violet und man erhält Krystalle, die nach dem Auspressen weiss erscheinen, und sich in der Analyse als $C_{10}H_{18}Cl_2$ erweisen. Bei spontaner Verdunstung einer mit Salpetersäure angesäuerten alkoholischen Lösung von Terpinol scheiden sich Terpinkrystalle aus, woraus Verfasser schliesst, dass in der üblichen Darstellungsweise von Terpin der Bildung desselben wohl die von Terpinol vorangeht. Behandlung von Terpin mit dünner Schwefelsäure, 1:8, und Destilliren in einem Strome von Wasserdampf gab ein öliges Produkt, dass sich als Gemisch von $C_{10}H_{16}$ mit Terpinol erwies. Das rohe Produkt ward mit verdünnter Schwefelsäure, 1:2, gekocht, abdestillirt, und das Destillat dann über Natrium destillirt. Der bei 175 — 178° übergehende Kohlenwasserstoff hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Derselbe hat ein spec. Gew. von 0.8526 bei 15°, Dampfdichte 68.8, ist optisch unwirksam, und giebt weder mit Salzsäure, noch mit Salpetersäure krystallinische Verbindungen. Verfaseer legt demselben die Benennung „Terpinylen" bei.

J. J. Bowrey, „das giftige Princip von *Urechites suberecta*". Die an der Luft getrockneten Blätter dieser in Jamaica vorkommenden Giftflanzen liefern mit Alkohol ausgezogen „Urechitin", das in farblosen, vierseitigen Prismen krystallisirt. Es löst sich ausser in Alkohol noch in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, ist in Wasser unlöslich. Sein Verhalten gegen Salzsäure beweist, dass es ein Glucosid ist. Mit Schwefelsäure reagirt es in charakteristischer Weise; ein Körnchen mit ein oder zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure betupft, löst sich zu einer gelben Flüssigkeit, die nach und nach orange, roth, magenta und endlich violet wird. Erwärmen oder Zusatz eines Oxydationsmittels beschleunigt den Farbenwandel. Die Analyse führte zur Formel $C_{28}H_{42}O_8$.

Werden die Blätter bei 100° getrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen, so erhält man „Urechitoxyn". Es löst sich einigermassen in Wasser, ist minder löslich als Urechitin in Aether und Benzol, krystallisirt auch schwieriger. Es giebt die nämliche Reaction wie Urechitin mit Schwefelsäure und mit Salzsäure behandelt spaltet es sich in „Urechitoxetin"; einen Körper, der alkalische Kupferlösungen leicht reducirt. Es schmeckt bitter und scharf wie Urechitin und ist ebenso giftig; 0.01 Gr. subcutan injicirt tödtet eine Katze in 16 Stunden. Aus mehreren Analysen ergiebt sich die Formel $C_{13}H_{20}O_5$.

A. W. Blyth, „Sublimations-Temperatur der Alkaloïde". Verfasser fand, dass die hierauf bezüglichen bisherigen Angaben unzuverlässig seien und schreibt dies folgenden Punkten zu: 1) Mängel im Apparate; 2) nicht genügend deutliche Definition dessen, was ein Sublimat zu nennen sei; 3) Ungleichmässigkeit im Verfahren. Die hier folgende Methode soll äusserst genaue Resultate geben. Ein Porzellantiegelchen wird beinahe strichvoll mit Quecksilber gefüllt; auf die Oberfläche des Metalles ein dünnes Glasscheibchen — etwa ein Deckglas für mikroskopische Präparate — gelegt; ein klein wenig des Alkaloïds auf das Scheibchen placirt, mit einem Glasringe — aus einer Glasröhre geschnitten — umgeben, und dies mit einem zweiten Scheibchen bedeckt. Ueber den Tiegel, der auf einer flachen Metallplatte ruht, wird eine ihres Bodens beraubte Glasflasche gestellt; der Hals der Flasche ist mit einem Kork verstopft, in den ein mit der Kugel ins Quecksilber tauchendes Thermometer gesteckt wird. Handelt es sich um sehr hohe Temperaturen, so mag ein leicht flüssiges Metall statt des Quecksilbers genommen werden. Man schreitet nun zum Erhitzen des Bades und nimmt die Bestimmung der Sublimations-Temperatur dreimal vor. Das erste Mal wechselt man das obere Scheibchen bei je 10° Temperaturerhöhung; das zweite Mal bei je 5°, und das letzte Mal bei je 0.5°. Das geringste Pünktchen auf der Deckscheibe, das durch ein $\frac{1}{4}$zölliges Objectglas sichtbar ist, und während dessen Bildung die Temperatur der Sublimationszelle 60 Secunden lang stationär gewesen war, wird für Sublimat erklärt.

Verfasser hat auf diesem Wege die meisten der natürlichen Alkaloïde untersucht. Auch hat er dieselbe Vorrichtung, aber ohne die obere Scheibe, zur Bestimmung von Schmelzpunkten benutzt.

In der *Royal Society* sind die folgenden chemischen Arbeiten eingegangen: Hauptmann Abney, „Oxydation, beschleunigt durch das mindest brechbare Ende des Spectrums". Chastaing's Idee, dass Oxydation durch rothes Licht beschleunigt werde, führte Verfasser auf den Gedanken, dass dies wohl auch in der Oxydation photographischer Bilder richtig sein dürfte, und er versuchte bei einer früheren Gelegenheit Becquerel's farbige Spectra aus dieser Ansicht zu erklären. In gegenwärtiger Mittheilung erwähnt er, dass ein Jodsilberhäutchen, nachdem es dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt war, in ein Oxydationsmittel (HNO_3, H_2O_2, Ozon u. s. w.) getaucht oder gehüllt, der Wirkung des Sonnenspectrums ausgesetzt wurde. Bei entsprechender Stärke der Lösungen, wo eine solche gebraucht wurde, entstand ein umgekehrtes Bild des mindest brechbaren Spectrumendes, mit deutlich vermehrter Oxydation, wo die rothen Strahlen gewirkt hatten. Das Bild begann nahe bei *D* und erstreckte sich in das Ultraroth.

G. Bischof, „Wirksamkeit von Eisenschwamm als Filtrirmittel". Wässerige Heuabkochung, die so lange gestanden, dass sich in derselben Organismen vorfanden, wurde durch ein Eisenschwamm-Filter, in welchem auch Pyrolusit- und Kieselsand geschichtet waren, passiren, und dann mehrere Wochen lang mit Fleisch in Berührung gelassen. Das Fleisch zeigte keine Spur von Fäulniss. In einige dieser Heuauszüge wurde Luft, vorher durch Eisenschwamm filtrirt, eingeblasen, — es trat keine Veränderung ein. Sauerstoff allein belebt also Bacterien oder deren Keime nicht. Eisenschwamm, der längere Zeit zum Filtriren benutzt worden war, entbindet, wenn man ein Loch in die Masse stösst, ein Gas, das Wasserstoff und Kohlenstoff enthält.

In der „*Chem. N.*" giebt Hr. Lindo an, dass Codeïn in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, eine prachtvoll blaue Lösung giebt. Morphin, in ähnlicher Weise behandelt, färbt sich indigoblau. In beiden Fällen verschwindet die Farbe auf Zusatz von Wasser.

Im „*Nature*" beschreibt W. J. Barrett das von Philipp Reis, ehemals Lehrer in Friedrichsdorf bei Homburg, 1861 construirte Telephon. Es ist freilich sehr verschieden vom Bell'schen. Der früheste Erfinder scheint aber John Cammask gewesen zu sein, der ein dem Bell'schen Instrumente sehr ähnliches Telephon 1860 in Manchester ausstellte.

---

249. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Hr. Emile Malétro in Paris hat einen Apparat mit Rührwerk zur Herstellung trocknen Chlorkalks construirt. (D. P. 1006, v. 9. Oct. 1877.) Ein 4 M. langer Cylinder von 1.80 M. Durchmesser aus dickem Blech enthält das Kalkpulver. An den Seiten und unten sind dicht schliessende Thüren. In der Axe liegt eine mit Armen und Blechschaufeln versehene Welle, welche 12 bis 20 Umdrehungen in der Minute macht und den Inhalt in beständiger Bewegung erhält. Durch ein mit Hahn versehenes Leitungsrohr tritt das Chlorgas oben in den Cylinder ein. Ein in demselben eingesetztes Thermometer dient als Maassstab für den Gang der Operation. Ferner sind oben zwei Oeffnungen mit Ventilen, die der Wärme und Feuchtigkeit Austritt gewähren. Für das Arbeiten im Sommer lässt sich eine zu grosse Temperatursteigerung durch einen Wassermantel vermeiden. Durch die untere Thür fällt das fertige Product in einen darunter gestellten Wagen. Die Schnelligkeit der Erzeugung und die Gleichmässigkeit des Productes bilden wesentliche Vortheile gegenüber der alten Methode in geräumigen bleiernen oder gusseisernen Behältern.

Hrn. Ernest Solvay in Brüssel sind „Neuerungen in der Fabrikation des kohlensauren und doppelkohlensauren Natrons und deren Nebenproducte, sowie in den dazu angewendeten Apparaten“ patentirt worden. (D. P. 833, v. 17. Juli 1877.) Der Inhalt dieses Patents ist bereits bekannt, da jetzt nur die Umwandlung eines älteren Patents in ein Reichspatent stattgefunden hat. (S. diese Ber. 1873, S. 1323.) Es erscheint aber nicht unpassend, hier noch einmal die Patentansprüche aufzuführen. Es wird beansprucht

1) Comprimirtes kohlensaures Gas aus beliebiger Quelle, durch eine Flüssigkeitssäule einer Lösung von Chlornatrium und Ammoniak zu treiben, deren Höhe immer ihre grösste Oberflächenausdehnung bedeutend überwiegt und in der Regel vielemal grösser ist als diese, und die Flüssigkeit niederwärts und das Gas aufwärts in vorwiegend verticaler Richtung zu führen, durch welche Mittel eine sehr lebhafte und vollständige Reaction herbeigeführt wird, während gleichzeitig die Erhitzung der Flüssigkeit vollständig verhindert wird.

2) Die Anwendung eines einfachen Apparates, dessen Höhe seine Weite bedeutend übersteigt (der Absorber) um die Lösung von Chlornatrium und Ammoniak mit Kohlensäure unter Druck zu behandeln.

3) Die Anwendung von Platten in diesem Absorber, welche mit kleinen Löchern und mit Einschnitten an ihrem Umfange versehen sind, um das Gas so viel als möglich zu vertheilen

4) Die eigenthümliche Form einer Calotte für diese Platten.

5) Die Anwendung von Platten in dem Absorber, welche nur mit einem oder wenigen grossen Löchern versehen sind, um die Mischung der Flüssigkeit oben und unten im Absorber zu verhüten.

6) Das Eingeben der Lösung von Chlornatrium und Ammoniak in ungefähr der halben Höhe des Absorbers, wodurch die Flüssigkeit in dem oberen Theil desselben in einen geeigneten Zustand gebracht wird, um das Ammoniak zurückzuhalten, welches vom Gase aus dem unteren Theile desselben weggeführt worden ist.

7) Die Anwendung des Vacuumfilters zur Trennung des doppeltkohlensauren Natrons von der Flüssigkeit.

8) Das Trocknen des doppeltkohlensauren Natrons und seine Ueberführung in einfachkohlensaures Natron auf demselben Filter mittelst Durchziehens eines Luft- oder Gasstromes.

9) Der Trockenapparat, welcher aus einem Cylinder mit darin angebrachten kreisförmigen Tafeln besteht und welcher mit einem Rührwerk versehen ist, das die trocknende Substanz allmälig von dem oberen nach dem unteren Theil des Apparates fortbewegt.

10) Die Anwendung hohler Tafeln in diesem Apparat, welche inwendig erhitzt werden.

11) Der Trockenapparat, welcher aus einer gusseisernen Schale mit Deckel und Rührwerk besteht.

12) Die Wiedergewinnung des Ammoniaks aus der vom doppeltkohlensauren Natron abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Magnesia oder basischem Chlormagnesium, und die nachträgliche Behandlung der dabei erhaltenen Flüssigkeit, wodurch einerseits Salzsäure und Chlor erhalten werden, während die angewendete Magnesia immer wieder regenerirt und das Chlornatrium, welches während des Processes nicht in doppeltkohlensaures Natron übergeführt worden ist, ebenfalls zurückgewonnen wird.

Fred. Will. Kalbfleisch in Brooklyn. Combinirter Blei- und Platinapparat zur Concentration von Schwefelsäure (D. P. 1005, v. 0. Oct. 1877). Die Bleikammersäure fliesst zunächst in einen Vorwärmer, in welchem ein Dampfrohr sich befindet. Die sich am Boden sammelnde stärkere Säure fliesst in eine Abdampfpfanne, welche über einem Dampfkasten steht. Von hier aus gelangt sie in den Platinkessel. Die sich hier entwickelnden sauren Dämpfe werden durch einen Condensator in die Bleikammer zurückgeleitet. Der Platinkessel steht ebenfalls auf einem Dampfkasten, welcher überhitzten Dampf empfängt. Der Dampf, der auch durch eine unter dem Kasten befindliche Feuerung überhitzt werden kann, geht von hier nach dem ersten Dampfkasten unter der Bleipfanne und von da in die Bleikammer. Durch dieses System wird an Brennmaterial zur besonderen Erzeugung von Dampf für die Bleikammer erspart. Der Platinkessel hat eine neue Form erhalten. Am Abflussende ist derselbe ganz niedrig; die Decke steigt dann allmälig bis zum andern Ende, wo sie in eine gewölbte Form übergeht. Von hier aus geht das Dampfabführrohr zum Condensator. Der Kessel enthält mehrere Scheidewände, die bis nahe zum Boden hinabreichen. In Folge dessen fliesst immer nur die stärkste Säure ab.

Thomas Gidlow in Holywood, Heaton u. James Abbot in Ince. Schwingender Ofen zur Eisenfabrikation (D. P. 972, v. 28. Aug. 1877).

Albert Ungerer in Phorzheim. Verfahren zur Bereitung von Papierstoff aus Holz (D. P. 933 v. 13. Juli 1877). Dies ist der Inhalt eines älteren Patents (vgl. diese Ber. 1873, S. 764).

Gust. Adolf Treutler in Blasewitz. Verfahren atmosphärischer Luft Sauerstoff zu entziehen (D. P. 999, v. 4. Oct. 1877). Die Luft streicht durch Eisenvitriollösung, in welcher Eisenspähne liegen. Ein System von drei kleinen Fässern, die bis oben lose mit metallischem Eisen und einem hygroskopischen Körper, z. B. Sägemehl, und bis zur Hälfte mit Eisensulfatlösung gefüllt sind, und die so aufgehängt sind, dass sie bequem umgewälzt werden können, genügt um den Sauerstoffgehalt der Luft bis auf 2½ pCt. herabzudrücken. Die hindurch gedrückte oder gesogene Luft wird in mit Inhalationsvorrichtung versehenen Gasometern gesammelt.

Henry Aitken in Falkirk. Behandlung des Leuchtgases mit temperirtem Theer und Trocknung desselben behufs Carburirung, nebst den dazu angewendeten Apparaten. (D. P. 913, v. 25. Aug. 1877.) Die flüchtigen Kohlenwasserstoffdämpfe, welche hauptsächlich zur Erhöhung der Leuchtkraft des Leuchtgases beitragen, werden von dem flüssigen Theer sehr stark absorbirt. Wenn Wasserdämpfe in den Leuchtgasen vorhanden sind, so werden die letzteren verhindert die leuchtenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe absorbirt zu enthalten. Diese beiden Ursachen der Schwächung der Leuchtkraft hebt der Erfinder dadurch auf, dass er einmal das Gas langsam abkühlt und den Theer auf einer Temperatur von etwa 32° erhält, wodurch die Absorption der flüchtigen Kohlenwaasserstoffe durch denselben sehr beschränkt wird, sodann dass er aus dem rohen Gas die Wasserdämpfe entfernt. Verschiedene Anordnungen von Apparaten sind in dem Patent beschrieben, durch welche der Theer, mit dem die Gase in Berührung kommen, auf 32° erwärmt wird, welche Temperatur die geeignetste ist, bei der eine Verflüchtigung bezw. Nichtabsorption der flüchtigen Kohlenwasserstoffe stattfindet. Die Wasserdämpfe werden aus den Gasen entfernt, indem dieselben über trocknen kaustischen Kalk streichen. Die vom Wasser befreiten Gase können noch durch auf 32° erwärmte Oele zur Erhöhung der Leuchtkraft geleitet werden. Um zu verhindern, dass die Gase wieder Wasserdämpfe aufnehmen, bedeckt Erf. die Wasseroberfläche des grossen Gasometers mit einer Schicht Theer oder Oel, das mit Paraffin gesäftigt ist.

Henry Aitken in Falkirk und William Young in Clippens. Verbesserungen in der Leuchtgasfabrikation und den hierbei zur Verwendung kommenden Apparaten. (D. P. 1070, v. Aug. 1877.) Die Verbesserungen erstreben eine vollständigere Verwerthung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der Vergasung von Kohlen, Schiefer, Oelen, Harzen und bituminösen Stoffen gebildet werden und meistens im Theer zurückbleiben, sodann die ökonomische Verwendung des festen Kohlenstoffs der Materialien und die Nutzbarmachung des in der Gasretorte abgesetzten Graphits. Die Erfindung bezieht sich auf die Carburirung von Wassergas (CO und H). In einem Satz verticaler Retorten wird ein Strom überhitzten Dampfs über glühende Kohlen geleitet. Der Druck des abziehenden Gases regulirt durch eine besondere Vorrichtung den Zufluss des Wasserdampfes. Die Retorten tauchen unten in einen Wassertrog, durch welchen die Asche der Kohlen u. s. w. entfernt wird. Das Gas passirt die Hydraulik und einen Condensator, in welchem das unzersetzte Wasser verflüssigt wird, gelangt dann in den Gasmesser und in eine Retorte, welche die bituminösen Stoffe enthält. Auch die Einströmung des Wassergases in diese Carburationsretorte wird auto-

matisch regulirt. Die Mischung von Wassergas (oder einem andern leuchtarmen Gas) mit dem kohlenwasserstoffreichen Gas geht durch die Hydraulik nach einen Analysator, welchen der Erf. in verschiedener Weise eigenthümlich construirt. Hier streicht das Gas durch erwärmten Theer, nimmt leichte Kohlenwasserstoffe auf und setzt die schwereren ab, um so mehr, je mehr es sich abkühlt. Der ausgeschiedene Theer fliesst den aufsteigenden Gasen entgegen, so dass er, unten angekommen, keine leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe mehr enthält. Nachdem die Gase noch einen Scrubber passiren, enthalten sie nur noch vollständig diffundirte Gase. Ein anderer Apparat zeigt, wie die Erzeugung von Wassergas und kohlenwasserstoffreichem Gas in ein und derselben Retorte vor sich gehen kann; dies kann gleichzeitig oder nach einander geschehen. Wird Oel oder geschmolzenes Harz angewendet, so lässt man dies durch eine Schicht glühender Koks dem aufsteigenden Dampf entgegenfliessen. Wenn sich dabei die Poren der letztern durch aus dem Oel abgeschiedenen Graphit oder Koks verstopfen, so wird der Zufluss desselben abgestellt und der Dampf zersetzt sich mit dem abgelagerten Kohlenstoff. Der Raum gestattet nicht, die mannigfachen mehr oder minder wichtigen Abänderungen, die der Erf. seinen Apparaten giebt, sämmtlich zu erwähnen.

John Clark und Fred. Will. Clark in London. Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. 2428, v. 22. Juni 1877.) Die Erfinder entfernen den Schwefelkohlenstoff aus dem Leuchtgas dadurch, dass dieses einer Temperatur von 260° ausgesetzt wird, bei welcher der CS_2 sich zersetzt. Das Leuchtgas kann nicht in sehr grossem Volumen auf diese Temperatur gebracht werden. Deshalb wird es, nachdem es durch Eisenoxyd (Laming'sche Masse) von Schwefelwasserstoff befreit ist, durch eine Reihe von Schlangenröhren geleitet, welche sich in einem Raum befinden, in den die Feuergase einer Heizung gelangen. Die Röhren können zur Vergrösserung der Oberfläche mit Koks angefüllt sein. Der Schwefelkohlenstoff wird nun in Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff umgewandelt. Letzteres Gas wird durch Eisenoxyd wieder abgeschieden.

Fred. Deacon Marschall in London. Leuchtgasfabrikation. (Engl. P. 2488, v. 27. Juni 1877.) Es wird Petroleum mittelst eines überhitzten Dampfstrahls oder heisser Luft in glühende Retorten injicirt, in welchen der Oelstaub sofort in Gas von hoher Leuchtkraft zersetzt wird. Dieses mischt sich mit gewöhnlichem, aus einer darunter liegenden Retorte kommenden Leuchtgas.

Hr. Heinrich Hirzel in Leipzig (D. P. 976, v. 11. Sept. 1877) stellt einen gas- und wasserdichten Stoff, Gastuch, her, der zu Membranen für Gasdruckregulatoren, zu Beuteln und Säcken für trockene Gasuhren und zur Herstellung von trocknen Gasbehältern

Verwendung finden soll. Zwischen zwei Stücke eines dichten Stoffes, z. B. Shirting, der nicht appretirt ist, wird ein Stück Guttaperchapapier gelegt, und das Ganze wird zwischen heissen Wasser hindurch geführt. Der so hergestellte Stoff wird durch einen Ueberzug von Copallack auf beiden Seiten noch widerstandsfähiger.

John Bennington in London. Kühlendes antiscorbutisches Getränk (Engl. P. 2235 v. 8. Juni 1877). Zu einem Brausepulver aus Zucker, Weinsäure und Soda wird noch Citronensaft gefügt.

A. C. Callineau u. M. E. Savigny in Paris. Verfahren zum Grünfärben von Gemüseconserven und dgl. (Engl. P. 2257, v. 9. Juni 1877). Die Erf. wenden dazu den ihnen patentirten Färbestoff, den sie Caulin nennen, an. (Vgl. diese Ber. S. 353.) In etwa 790 Gr. Wasser werden 10 Gr. Caulinextract gelöst. Dieser Lösung werden 2 Gr. calcinirte Magnesia oder Weinstein, oder doppeltkohlensaures Natrium hinzugesetzt; die Bohnen, Erbsen, Früchte, die „gegrünt" werden sollen, bleiben einige Secunden lang mit dieser Flüssigkeit beim Siedepunkt in Berührung. Die Conserven behalten ihre grüne Farbe dauernd, auch nach dem Kochen.

Edouard Georges in Paris. Conservirung von Fleisch-Nahrungsmitteln. Engl. P. 2270, v. 11. Juni 1877. Ver. St. P. 201344. Das Fleisch wird mit den folgenden beiden Mischungen in Lösung oder Pulverform behandelt: 1) 50 Gewth. Chlornatrium, 35 Natriumacetat, 2 Salpeter, 10 reine Salzsäure; oder 2) 56.5 Chlornatrium, 2 Natriumacetat, 2 Salpeter.

Henry u. Mary Harkins in Sedalis, Mo. Medicinisches Mittel (Ver. St. P. 201010, v. 16. Oct. 1877). Dies Mittel besteht aus Alkohol, Chloroform Capsicum = (span. Pfeffer) Tinctur, Aconitumwurzeltinctur, Sassafrasöl, Gaultheriaöl, Campher, Spiritus dulcis nitr., Cajeputöl, Origanumöl und Anilin (!!).

Fred. Kosskul in Philadelphia. Künstliche Steine (Ver. St. P. 200834, v. 27. April 1877). Thon, Wasserglas, Sand, Steinstaub, gepulvertes Glas, Kalk, Seifenstein, Kalkstein, schwefelsaures Antimon, Zinkweiss, Bleiweis etc. werden in verschiedener Weise gemischt, heiss in eine erwärmte Lösung von Wasserglas getaucht und gebrannt.

Fred. Kosskul in Philadelphia. Künstliche Steine (Ver. St. P. 200835, v. 27. April 1877). Kalk wird in Wasser zum Brei gelöst, dann wird Eisensulfat, Steinpulver, Ziegelmehl, Asche hinzugesetzt, und die Masse wird, so lange sie noch plastisch ist, in heisse Formen gepresst.

Edm. C. Kirk in Philadelphia. Broncelegirungen (Ver. St. P. 201536, v. 6. Nov. 1877). Die Legirungen bestehen aus 75 bis 90 Th. Kupfer, 10 bis 25 Th. Zinn, mit 15 bis 10 Proc. Arsen.

John W. Hyatt. Kieselsäurehaltiges Material um Elfenbein und ähnliche Stoffe nachzuahmen. (Ver. St. P. 201348, v. 13. Dec. 1877.) Aus Knochen, Horn, Elfenbein und dergl. wird mit einem Alkalisilicat ein Gegenstand geformt. Dann wird die Masse mit Chlorcalcium behandelt.

John C. Williams in Toledo, Ohio. Künstlicher Marmor. (Ver. St. P. 201590, v. 6. Febr. 1878.) Diese Masse wird aus Alaun, Zucker, Weinstein, Wasser und Cement bereitet.

Hr. Rob. Duncan in New-York stellt Farbstifte her (Engl. P. 2493, v. 28. Juni 1877) aus 20 Gewth. Talg oder Stearin, 1 Gewth. Harz und für Schwarz 1 Gewth. Lampenruss, für Blau 1 Gewth. Berlinerblau u. s. w.

Will. Baker in Sheffield. Reinigung von Gusseisen. (Engl. P. 2421, v. 22. Juni 1877.) Der Erfinder will den Phosphor aus dem Roheisen dadurch entfernen, dass er dieses in geschmolzenem Zustande vor der Entkohlung mit Kohlesäuregas in Berührung bringt.

John Holden, Samuel Turton u. Joseph Barber in Manchester. Behälter für Säuren. (Engl. P. 2288, v. 12. Juni 1877.) Die Behälter werden aus Holzstücken zusammengesetzt, die mit Paraffin getränkt sind. Die Verbindungen werden mit Guttaperchalösung ausgestrichen. Flusssäurebehälter empfangen noch eine innere Auskleidung von Guttapercha.

Benj. u. Will. Foster in Leeds. Ausziehung des Gerbstoffs aus altem Leder und Benutzung desselben. (Engl. P. 2250, v. 9. Juni 1877.) Die Lederabfälle werden mit Dampf behandelt. Die condensirte Flüssigkeit wird eingedampft und zum Gerben, Färben u. s. w. benutzt.

Berichtigungen.

Heft 2, Seite 257, Zeile 20 u. 22 v. o. lies: „Parachlorbenzylchlorid“ statt „Parachlorbenzylbromid“.
- 5, - 512, - 6 v. o. lies: „festwerdende“ statt „fettwerdende“.
- 5, - 512, - 9 v. o. lies: „Aethylester“ statt „Methylester“.
- 5, - 512, - 23 v. o. lies: „leichter“ statt „schwerer“.
- 5, - 512, - 27 v. o. lies: „215.6“ 218.6“.
- 5, - 514, - 2 v. o. lies: „Silberacetat“ statt „Silbernitrat“.
- 5, - 514, - 22 v. o. lies: „171°“ statt „17.1°“.
- 5, - 514, - 22 v. o. lies: „erhalten wird“ statt „erhalten“.
- 5, - 518, - 8 v. o. ist „für das Telephon“ hinter „Patentes“ einzuschalten.
- 6, - 561, - 19 v. u. lies: „colorimetrisch“ statt „calorimetrisch“.
- 6, - 562, in der Ueberschrift über der letzten Columne der Tabelle A. lies: „Cbm.“ statt „Cc.“.
- 6, - 565, Zeile 8 v. u. ebenso.
- 6, - 679, - 15 v. u. lies: „$CH_3 . CH_2 . CHOH . CHOH . CH_3$“ statt „$CH_3 . CH_2 . CHOH . CH_3$“.
- 6, - 679, - 5 v. u. lies: „9.48“ statt „9.18“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Mai 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 13. Mai 1878.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest hierauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. G. Jacobsen, Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.;

Gustav Weber, Neupforte 16,
H. Gerresheim, Assistent am chem.-techn. Laborat. d. Polyt.,
R. Rickmann, Chem.-techn. Laborat., Polytechnic.,
} Aachen;

C. W. Stein, Apotheker, St. Gallen;

Aug. Harding, Assist. a. chem. Laborat. d. University of California, Berkeley;

Dr. Martin Thümmel, Barmen;

Anton Goldschmidt, Berlin, Dorotheenstr. 49;

Emil Gundelach,
Carl Gundelach,
} Mannheim.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Wilh. Weiland, Gröningen bei Halberstadt (durch A. Geuther und F. Tiemann);

Otto Schnitzler, Chemiker, Schalke in Westphalen (durch O. Dörrenberg und F. Tiemann);

William L. Dudley, University of Cincinnati, Ohio (durch R. B. Warder und J. W. Clarke);

Dr. Paul Schäfer, Chemiker der Mineralöl-Fabrik Webau bei Weissenfels i. S. (durch A. Michaelis u. C. Engler);

Richard Theodor, Univ.-Laborat. in Königsberg i. Pr. (durch W. Lossen u. R. Blochmann);

Ludwig Harperath (aus Opladen) in Carlsruhe, Chem. Laborat. d. Polytechnic. (durch A. Michaelis und O. Hensgen);
R. J. Opwyrda, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Nymwegen [Holland] (durch C. Stahlschmidt u. J. Conen);
Albert Heinecke, Berlin, Fehrbellinerstr. 84 (durch S. Gabriel und M. Salzmann).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

K. Heumann. Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. III. Liefg. Braunschweig 1878. (Vom Verf.)
Fresenius. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. VI. Aufl. II. Band. 2. Liefg. Braunschweig 1878.
Paul Schwebel. Ueber einige Derivate substituirter Glycocolle mit besonderer Berücksichtigung der Glycolylharnstoffe. Inaug.-Dissert. Berlin 1878 (Vom Verf.)
Benno Mendelssohn. Beiträge zur Kenntniss des Buchenholztheerkreosots und seiner Derivate. Inaug.Dissert. Berlin 1878. (Vom Verf.)
C. Gänge. Optische Untersuchungen über die Metalloide und ihre Verbindungen. Inaug.-Dissert. Halle 1878. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. Mai 1878.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Franck, J. F. Holtz, W. Knop, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, E. Salkowski, E. Schering, F. Tiemann, H. Vogel und H. Wichelhaus.

Der Vorsitzende sagt, er könne die heutige Sitzung, trotz ihres durchaus nicht politischen Charakters, nach dem Erlebniss der letzten Stunden, nicht eröffnen, ohne der Freude darüber Ausdruck zu geben, dass unser deutsches Vaterland durch das Misslingen eines ruchlosen Attentates auf das Leben unseres hochverehrten Kaisers vor einem grossen Unglück bewahrt geblieben sei.

1) Die in der Sitzung vom 31. März 1878 zur Prüfung der von Hrn. C. A. Martius eingebrachten, auf den Verlag der Berichte bezüglichen Anträge ernannte Commission legt zwei Vertragsentwürfe vor, welche den Verlag und den Druck der Berichte, sowie des General-Registers über die ersten zehn Bände der Berichte zu regeln bezwecken.

2) Die HHrn. E. Schering und F. Tiemann werden beauftragt, auf Grund derselben, als Commissaire des Vorstandes, zunächst mit der F. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung in Verhandlung zu treten.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

250. S. Gabriel und A. Michael: Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride.

IV. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. April von Hrn. Gabriel.)

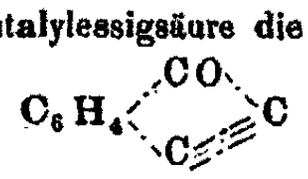
I. Derivate der Phtalylessigsäure.

8) Untersuchung des gelben Körpers $C_9 H_4 O$.

Für den bei der Bereitung von Phtalylessigsäure als Nebenproduct auftretenden und durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure darstellbaren, gelben Körper haben wir früher [1]) die Formel $C_9 H_4 O$ aufgestellt und ihren Zusammenhang mit der Formel der Phtalylessigsäure durch die Gleichung

$$C_{10} H_6 O_4 = C_9 H_4 O + CO_2 + H_2 O$$

gegeben; als einfachsten Ausdruck hatten wir mit Zugrundelegung der Constitutionsformel der Phtalylessigsäure die Formel



für den gelben Körper aufgestellt.

Dass dem Körper indess eine so einfache Constitution nicht zukommt, schien uns schon durch den hohen Schmelzpunkt angedeutet; es ergab sich nämlich bei einem Versuch, die Dampfdichte der Substanz zu nehmen, dass eine Schmelzung noch nicht bei 447° eintritt. Die Wahrnehmung ferner, dass der gelbe Körper weder Wasserstoff aufnimmt (bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Jod bei 200°), noch mit Brom Additionsprodukte bildet, stand wenig mit dem allgemeinen Verhalten einer ungesättigten Verbindung im Einklang, welche nach obiger Formel vorliegen musste.

Es war also anzunehmen, dass eine Polymerisation eingetreten wäre, und diese Voraussetzung konnte nicht befremden, da die polymerisirend wirkende, concentrirte Schwefelsäure zur Herstellung des gelben Körpers verwendet worden war.

Um Derivate zu gewinnen, welche eventuell zur Aufklärung der Moleculargrösse dienen konnten, wurde Kalilauge als Agens in Anwendung gebracht: es zeigt sich, dass dieses so oft erfolgreich zur Spaltung von Diketonen benutzte Mittel selbst oberhalb 100° ohne Einwirkung blieb. Dagegen gelang es uns durch schmelzendes Kali eine Reaction auf den so widerstandsfähigen Körper auszuüben.

[1]) Diese Berichte X, 1557.

Bringt man nämlich Stangenkali mit sehr wenig Wasser im Silbertiegel zum Schmelzen und trägt den gelben Körper in kleinen Portionen unter Umrühren ein, so tritt, wenn der grösste Theil des zugesetzten Wassers entwichen ist, eine Farbenänderung ein: die gelben Partikeln werden grau bis braun; man setzt das Erhitzen fort, bis eine Probe der in der klaren Kalischmelze befindlichen braunen Klümpchen sich in Wasser völlig löst; dann wird die ganze Schmelze nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst. Die alkalische Flüssigkeit scheidet auf Säurezusatz eine mehr oder weniger schmutzig gefärbte, beim Kochen sich zusammenballende, bald erhärtende Fällung ab, welche man abfiltrirt, in Ammoniak löst und auf dem Wasserbade zur Trockniss eindampft. Digerirt man den braun bis gelb gefärbten Rückstand mit Wasser und Alkohol, so gehen die Farbstoffe grösstentheils in Lösung, während ein weissliches, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Löst man dieses wiederum in Ammoniak, bringt man die Lösung zur Trockniss und verfährt wie vorher, so bleibt ein bedeutend reineres Pulver zurück. Durch nochmalige Behandlung mit Ammoniak u. s. w. ist das zurückbleibende Pulver für die folgenden Operationen rein genug; man löst es in Ammoniak und fällt mit überschüssiger Salzsäure; jetzt ist der in der Hitze sich zusammenballende und schnell erhärtende Niederschlag rein weiss; man löst ihn in kochendem Alkohol oder Eisessig und fügt das 4—5fache Volumen siedenden Wassers zur Lösung, aus der sich dann beim Erkalten meist unter zuvoriger milchiger Trübung farblose Krystalle absetzen.

Aus den wässerig-alkoholischen Auszügen der eingedampften Ammoniaksalze können durch wiederholtes Eindampfen und entsprechende Behandlung neue Mengen des weissen Pulvers gewonnen werden.

Die erhaltenen Krystalle stellen dicke, breite Prismen dar, die häufig zu Gruppen vereint auftreten. Der Körper schmilzt bei 259—261° (uncorr.), ist leicht in Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch die Analyse ergab sich die Zusammensetzung

	Gefunden			Berechnet
C	74.85	74.22	74.07	73.97
H	4.34	4.24	4.28	4.11.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel

$$C_9 H_6 O_2,$$

wonach unser Körper in folgender Weise aus der gelben Verbindung gebildet erscheint:

$$C_9 H_4 O + H_2 O = C_9 H_6 O_2.$$

Der Körper $C_9 H_6 O_2$ ist, wie aus der Darstellung ersichtlich, in Alkalien leicht löslich, also saurer Natur; um die Basicität festzustellen, ward ein Silbersalz bereitet durch Lösen der Säure in genü-

gender Menge Ammoniaks und Fällen mit Silbernitrat; der entstehende weisse, schleimige Niederschlag enthielt bei 80° getrocknet

	Gefunden	Berechnet
Ag	42.37	42.69.

Dem berechneten Werth liegt die Formel

$$C_9 H_5 Ag O_2$$

zu Grunde. Dem entsprechend ist das Natriumsalz zusammengesetzt:

	Gefunden	Berechnet
Na	13.74	13.69.

Einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Moleculargrösse des Körpers geben die Salze aber nicht ab; diese sollte vielmehr durch eine Dampfdichte im Schwefeldampf ermittelt werden; leider blieb der Versuch erfolglos, da die Substanz bei 447° theilweise verkohlte.

Nimmt man aber an, dass die oben für den gelben Körper aufgestellte Constitutionsformel die richtige sei, so liesse sich die durch Wasseraufnahme gebildete Säure einfach durch die Formel

$$C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ C\equiv\equiv CH \end{cases}$$

geben, d. h. als Acetenylbenzoësäure auffassen. Hiermit steht indess ihr Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff nicht im Einklang, da sie weder durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° Wasserstoff aufnimmt.

Ein erwünschter Anhalt für die Moleculargrösse der Säure konnte jedoch gewonnen werden, wenn es gelang den ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff durch Abspaltung der Carboxylgruppen zu isoliren. Zu dem Ende wurde die Säure über schwach glühenden Kalk destillirt; dabei sollte, wenn in der That Acetenylbenzoësäure vorlag, Acetenylbenzol entstehen:

$$(C_2 H) . C_6 H_4 . COOH = C_6 H_5 . (C_2 H) + CO_2;$$

in Wirklichkeit aber bildet sich das von Engler und Heine[1]) entdeckte Triphenylbenzol, wie durch genauen Vergleich einer zu Gebot stehenden Probe des letzteren (der Schmelzpunkt lag nach unserem Thermometer bei 170—171°) und ausserdem durch eine Analyse dargethan wurde. Da nun das Molecül des Triphenylbenzols $C_{24} H_{18}$ dreimal so gross ist, als das des Acetenylbenzols, so muss auch die Formel der Säure $C_9 H_6 O_2$ verdreifacht werden, also

$$C_{27} H_{18} O_6$$

sein, was sich zu

$$C_6^{VI} \begin{cases} (C_6 H_4 . COOH)_3 \\ H_3 \end{cases} \text{Phenenyltribenzoësäure}^{2})$$

auflöst. Der gelbe Körper aber, welcher $3 H_2 O$ weniger enthält als

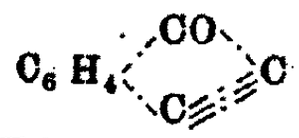
---

[1]) Engler und Heine, diese Berichte VI, 638; vgl. auch VII, 1123.
[2]) Phenenyl $(C_6 H_3)^{III}$ gebildet nach Analogie von Methenyl $(CH)^{III}$.

die Säure, wird, wenn man den zweiwerthigen Rest $(C_6 H_4 . CO)^{II}$ Benzoylen [1]) nennen will, als

$C_6^{VI} . (C_6 H_4 . CO)_3^{II}$ Ortho- Tribenzoylenbenzol

bezeichnet werden können, und was die Bildung dieses Körpers angeht, so liegt die Annahme nahe, dass aus Phtalylessigsäure zunächst Benzoylenacetylen



entstanden und dieses zu Tribenzoylenbenzol polymerisirt sei, in ähnlicher Weise wie eine Polymerisation von Acetylen $C_2 H_2$ zu Benzol $C_6 H_6$ stattfindet.

9) Bromirung von Acetophenoncarbonsäure [2]).

Wenn feuchtes Brom auf Phtalylessigsäure wirkt, so erhält man dreifach bromirte Acetophenoncarbonsäure $CBr_3 . CO . C_6 H_4 . COOH$, und das Auftreten dieses hoch bromirten Products erklärt sich aus dem Umstande, dass Phtalylessigsäure zunächst unter Wasseraufnahme in Benzoylessigcarbonsäure $COOH . CH_2 . CO . C_6 H_4 . COOH$ übergeht, und die aus letzterer durch Kohlensäureabspaltung entstehende Acetophenoncarbonsäure im *status nascendi* einer energischen Bromirung besonders zugänglich erscheint. In analoger Weise wird Malonsäure in wässriger Lösung durch Brom, grösstentheils in Tribromessigsäure und Kohlensäure verwandelt [3]).

Dass dagegen die Einwirkung von Brom auf fertig gebildete Acetophenoncarbonsäure in der That nicht bis zur Bildung eines Tribromsubstitutionsproductes führt, zeigen die folgenden Versuche.

Wird eine Lösung von

2 Thl. Acetophenoncarbonsäure (1 Mol.)
2 - Brom (1 Mol.)
in 40 - Eisessig

im verkorkten Rohr auf 100° erhitzt, so tritt sofort Entfärbung der braunrothen Flüssigkeit ein; man verdampft sie darnach über freiem Feuer und schliesslich auf dem Wasserbade. Der nach dem Entweichen des Eisessigs und der gebildeten Bromwasserstoffsäure bleibende Rückstand löst sich in warmem Alkohol und gesteht bei dessen Erkalten zu einem Krystallbrei, den man abfiltrirt und mit verdünntem

---

[1]) „Benzoylen" hat man früher als Bezeichnung für den Atomcomplex $(C_6H_5.CH)$ vorgeschlagen, der aber neuerdings rationeller durch „Benzyliden" gegeben wird. Man hat nämlich

$(CH_3 . CH_2)^I$	Aethyl	$(C_6 H_5 . CH_2)^I$	Benzyl
$(CH_3 . CH)^{II}$	Aethyliden	$(C_6 H_5 . CH)^{II}$	Benzyliden
$(CH_2 . CH_2)^{II}$	Aethylen	$(C_6 H_4 . CH_2)^{II}$	Benzylen

[2]) Diese Berichte X, 1554, 2199.

[3]) Petrieff, diese Berichte VIII, 730.

Alkohol auswäscht. Die Mutterlaugen geben auf vorsichtigem Wasserzusatz anfänglich noch krystallisirende Fällungen, darnach wird durch mehr Wasser eine milchige Trübung hervorgerufen, welche sich zu einer öligen Masse (A) vereinigt.

Die erhaltenen Krystallmassen verwandeln sich, ein- bis zweimal aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in lange, breite, biegsame Nadeln, welche schwach gelbliche Farbe besitzen, bei 132—133° (uncorr.) schmelzen und in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich sind. Die Analysen des Körpers ergaben

	Versuch				Theorie
C	48.48	48.30	—	—	48.00
H	2.23	2.22	—	—	2.21
Br	—	—	35.18	35.64	35.56

Den theoretischen Zahlen ist die Formel

$$C_9 H_5 Br O_2$$

zu Grunde gelegt, und die Bildung einer solchen Verbindung aus Acetophenoncarbonsäure erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_9 H_8 O_3 + Br_2 = C_9 H_5 Br O_2 + HBr + H_2 O.$$

Man kann also annehmen, dass zunächst eine Monobromacetophenoncarbonsäure gebildet wurde, darnach aus ihren (in der Orthostellung befindlichen) Seitenketten die Elemente des Wassers ausgetreten sind:

$$C_6 H_4 \begin{cases} CO.CH_2 Br \\ COOH \end{cases} - H_2 O = C_6 H_4 (CO)_2 CH Br,$$

und dass mithin die Verbindung $C_9 H_5 O_2 Br$ als Brommethylenphtalyl oder Brommethylenphenylendiketon aufzufassen ist.

Bis jetzt haben wir vergeblich versucht durch Einwirkung reducirender Mittel zum entsprechenden bromfreien Körper, dem Methylenphtalyl ($C_9 H_6 O_2$) zu gelangen; eine Lösung des brombaltigen Körpers in Eisessig wurde mit etwas Platinchlorid versetzt und Zinkstäbe eingestellt; trotz heftiger und andauernder Wasserstoffentwicklung fand keine Elimination des Broms statt; bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (bei 200°) verlief die Reduction nicht im gewünschten Sinne, indem, offenbar unter zuvoriger Rückbildung von Acetophenoncarbonsäure Orthoäthylbenzoësäure auftrat; Natriumamalgam konnte aus dem Grunde nicht zur Verwendung kommen, weil die Substanz in Wasser unlöslich ist und in alkoholischer Lösung durch Alkali unter Bräunung zersetzt wird. Von wässrigen Alkalien wird der Bromkörper erst beim Kochen gelöst und zersetzt: in den alkalischen Flüssigkeiten lässt sich dann Bromwasserstoffsäure nachweisen, und überschüssige Säure ruft in den nicht zu

verdünnten Lösungen eine ölige Fällung hervor, welche aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen gelang es uns einen anderen, mit dem Brommethylenphtalyl offenbar in Zusammenhang stehenden, bromfreien Körper aus dem oben erwähnten, öligen Nebenproduct (A) herzustellen. Man kocht das Oel so lange mit Wasser, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr stechend riechen; es verflüchtigt sich nämlich ein in geringer Menge auftretendes Oel, dessen Dämpfe Augen und empfindlichere Stellen der Haut heftig und anhaltend reizen. Die zurückbleibende, wässrige Lösung wird von geringen Mengen Harzes abfiltrirt und scheidet nach dem Erkalten besonders schnell beim Reiben mit einem Glasstab ein krystallinisches Pulver ab, welches aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Diese Substanz stellt lange, beiderseitig zugespitzte, gelbliche Nadeln dar, welche bei 145—146° schmelzen und schon bei 100°, jedoch schneller und unter partieller Zersetzung bei höherer Temperatur in langen, breiten, verästelten Krystallen sublimiren.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	66.92	66.66
H	4.12	3.70.

Letztere Zahlen berechnen sich für eine Formel

$$C_9 H_6 O_3,$$

welche mit der des Brommethylenphtalyls in folgende Beziehung gebracht werden kann:

$$C_9 H_5 Br O_2 + H_2 O = HBr + C_9 H_6 O_3.$$

Darnach wird für den Körper die Constitutionsformel

$$C_6 H_4 : (CO)_2 : CH . OH \text{ oder } C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ \\ \end{matrix} \right\} O$$

wahrscheinlich gemacht. Wir bemerken indess ausdrücklich, dass die directe Ueberführung des bromhaltigen Körpers in den bromfreien mittelst Alkalien oder Wasser bei höherer Temperatur nicht gelang, und dass andrerseits die spärlichen Mengen der als Nebenproduct auftretenden, bromfreien Verbindung eine genauere Untersuchung ausschlossen.

Das Brommethylenphtalyl zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen Brom; digerirt man nämlich in geschlossenen Gefässen bei 100° ein Gemisch gleicher Moleküle beider Körper in Chloroform gelöst, so wird das Brom auf genommen (etwaiger Ueberschuss von Brom bleibt zurück). Beim Verdampfen des Chloroforms entwichen keine oder höchst geringe Mengen von Bromwasserstoff, so dass eine Addition, nicht Substitution von Brom stattgefunden haben konnte. In der

That gab das als Rückstand bleibende, bald erstarrende Oel aus Alkohol umkrystallisirt Zahlen, welche auf die Formel

$$C_9 H_5 Br_3 O_2 = C_9 H_5 Br O_2 . Br_2$$

hindeuten.

	Berechnet	Gefunden		
C	28.05	28.33	28.42	—
H	1.30	1.38	1.37	—
Br	62.34	—	—	61.92.

Das Dibromür des Brommethylenphtalyls tritt in glasglänzenden, farblosen, rhomboëderartigen Krystallen auf, welche bei 117½—118½° (uncorr.) schmelzen und in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind.

III. Einwirkung von Natriumpropionat auf ein Gemisch von Phtalsäure- und Propionsäureanhydrid.

Um zu einer der Phtalylessigsäure homologen Säure zu gelangen haben wir eine Gemisch von

1 Th. Phtalsäureanhydrid,
2 - Propionsäureanhydrid,
0.2 - Propionsaures Natrium

am Luftkühlrohr erhitzt; die Reaction tritt schneller als bei der Bildung der Phtalylessigsäure ein; schon nach 20 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen, was aber nicht eintritt, wenn im Propionsäureanhydrid selbst geringe Mengen Propionsäure enthalten sind. Nach Verlauf von ¾ Stunden wird die Operation unterbrochen, das Reactionsproduct in ca. 10 procentiger Essigsäure unter Kochen gelöst und noch heiss vom Harz abfiltrirt. Das Filtrat trübt sich beim Erkalten unter Abscheidung von Krystallen, welche in heissem Alkohol gelöst in feinen, glatten, häufig zu kugligen Aggregaten vereinten Nadeln anschiessen, bei 245—248° ohne Zersetzung schmelzen und bald unter dieser Temperatur erstarren. Die Analysen ergaben, dass ein Körper von der Formel

$$C_{11} H_8 O_4$$

vorliege.

	Gefunden			Berechnet
C	64.24	64.24	64.33	64.71
H	4.29	4.05	4.11	3.92.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich wie folgt geben:

$$C_6 H_4 (CO)_2 O + (C_2 H_5 CO)_2 O = C_2 H_5 . COOH + C_6 H_4 . (CO)_2 : C_2 H_3 . COOH,$$

d. h. sie ist als eine

Phtalylpropionsäure

zu bezeichnen. Von ihrer Constitution wird weiter unten die Rede sein.

Das Silbersalz der Phtalylpropionsäure bildet einen feinpulverigen Niederschlag, der bei 80° getrocknet nach der Formel

$$C_{11}H_7AgO_4$$

zusammengesetzt ist:

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.73	34.62.

Die heisse Lösung der Phtalylpropionsäure in Ammoniak scheidet auf Säurezusatz einen stickstoffhaltigen, in feinen, irisirenden Blättchen auftretenden Körper ab, welcher unter vorherigem Erweichen bei 193—195° schmilzt. Dass hier ein Phtalylpropionamid $C_{11}H_7O_3.NH_2$ vorliegt, ist aus der Bildung eines analogen Körpers aus der Phtalylessigsäure zu schliessen, mit welcher die Phtalylpropionsäure überhaupt grosse Aehnlichkeit hat, wie besonders die folgenden Versuche beweisen.

Beim Kochen der Phtalylpropionsäure mit überschüssigem Alkali zersetzt sie sich nach der Gleichung:

$$C_{11}H_8O_4 + H_2O = CO_2 + C_{10}H_{10}O_3;$$

Die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ löst sich in

$$COOH.C_6H_4.COC_2H_5$$

auf, der neue Körper kann also

Propiophenoncarbonsäure

genannt werden: Phtalylessigsäure giebt unter denselben Bedingungen Acetophenoncarbonsäure. Zur Gewinnung der Propiophenoncarbonsäure wird die einige Zeit gekochte alkalische Lösung der Phtalylpropionsäure mit Salzsäure übersättigt und mit Aether extrahirt; beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein bald erstarrendes Oel, welches in warmem, verdünntem Alkohol gelöst, sich in feinen, farblosen, bei 91—92° schmelzenden Nadeln abscheidet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
C	67.43	67.41
H	5.76	5.62.

Propionphenoncarbonsaures Silber $C_{10}H_9AgO_3$ stellt ziemlich wasserlösliche, lange, feine Nadeln dar, welche bei 100° für die Analyse getrocknet wurden:

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.89	37.50.

Durch fünfstündige Einwirkung (bei 200°) von 10 Th. Jodwasserstoffsäure (Sdpkt. 127°) und 1 Th. rothen Phosphors auf 1 Th. Phtalylpropionsäure entsteht:

Ortho-Propylbenzoësäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$

nach der Gleichung:

$$C_{11}H_8O_4 + H_4 = CO_2 + C_{10}H_{12}O_2;$$

aus Phtalylessigsäure sahen wir durch dieselben Agentien Aethylbenzoësäure entstehen. Propylbenzoësäure wird der Reactionsmasse

durch Aether entzogen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Blättchen und Schuppen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 58° schmelzen. Als analytische Belege dienen die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.03	73.17
H	7.54	7.32.

Isomer, doch nicht identisch, mit vorstehendem Körper ist die Cuminsäure: sie gehört der Parareihe an und enthält wahrscheinlich nicht den Normalpropyl-, sondern den Isopropylrest.

Zur Constitution der Phtalylpropionsäure. Das Verhalten der Phtalylpropionsäure gegen Alkalien bietet einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Stellung, welche die Phtalylgruppe $(C_6H_4):(CO)_2^{II}$ in der Propionsäure eingenommen hat. Bekanntlich zeigen Ketonsäuren, je nachdem sie den Ketonrest $(C_nH_{2n+1}.CO)^I$ und die Carboxylgruppe an einem und demselben Kohlenstoffatom oder an verschiedenen gebunden enthalten, ein sehr abweichendes Verhalten gegen Alkalien; als Beispiel hierfür diene beziehungsweise die Benzoylessigcarbonsäure und die β-Acetylpropionsäure: jene Säure wird schon beim gelinden Erwärmen in Kohlensäure und Acetophenoncarbonsäure zersetzt, diese kann mit Alkalilösungen gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Phtalylessigsäure geht bei Behandlung mit Alkalien zuerst unter Wasseraufnahme in die zweibasische Benzoylessigcarbonsäure über; unzweifelhaft erleidet die Phtalylpropionsäure zunächst eine ähnliche Zersetzung; sie geht also, jenachdem dem Phtalylrest in ihr die α- oder β-Stellung zukommt, in eine Säure von folgender Zusammensetzung über:

$$\text{I.}\quad HOOC.C_6H_4.CO.CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right. \quad \text{oder}$$

$$\text{II.}\quad HOOC.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Besitzt nun die Phtalylpropionsäure die β-Stellung, so sollte man von dem intermediären Produkt II eine gewisse Stabilität gegen Alkalien voraussetzen. Der Versuch hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass diese Säure mit derselben Leichtigkeit in Propiophenoncarbonsäure übergeht, wie aus der Benzoylessigcarbonsäure Acetophenoncarbonsäure entsteht. Wir glauben demnach, dass die Auffassung der Phtalylpropionsäure als α-Säure den Vorzug verdient.

Abgesehen von dem eben erwähnten Verhalten gegen Alkalien sprechen theoretische Gründe für die α-Stellung; man kann nämlich annehmen, dass sich bei der Bildung der α-Säure die zuerst von Markownikoff ausgesprochene Regel bestätigt, nach welcher bei Fettsäuren den Wasserstoffatomen des mit einer Carboxylgruppe un-

mittelbar verbundenen Kohlenstoffatoms eine grössere Reactionsfähigkeit zukommt, als sie diejenigen Wasserstoffatome besitzen, welche an Kohlenstoffatomen haften, die mit der Carboxylgruppe nicht in directer Verbindung stehen.

Misst man der Markownikoff'schen[1]) Ansicht, die sich vielfach bestätigt, allgemeinere Bedeutung zu, so kann man schliessen, dass bei jeder aus einer Fettsäure (resp. deren Anhydride) und einem anderen Körper durch Wasserentziehung hergestellten Verbindung der Rest des letzteren die α-Stellung einnimmt; dem gegenüber wird betreffs der aus Aldehyden und Säureanhydriden durch wasserentziehende Mittel gewonnenen Verbindungen von den HHrn. Perkin[2]), und Baeyer und Tönnies[3]) stets angenommen, dass der Aldehydrest eine gegen die Carboxylgruppe möglichst entfernte Stellung einnimmt[4]).

Die vorliegende Frage lässt sich selbstverständlich nur experimentell zum Austrag bringen, vielleicht wird folgende Untersuchung dabei mitwirken können: wir haben Versuche angestellt, einerseits durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylaceton eine Oxysäure zu gewinnen, welche durch Reduction die α-Benzylpropionsäure liefern würde, andrerseits die von Perkin durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Propionsäureanhydrid erhaltene Phenylcrotonsäure durch nascirenden Wasserstoff in Benzylpropionsäure überzuführen und die beiden Säuren einer genauen Vergleichung zu unterwerfen. Ueber den Ausfall der noch nicht abgeschlossenen Versuche werden wir später berichten.

---

[1]) Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 348.

[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. XXXI, 338; XXXII, 660.

[3]) Diese Berichte X, 1064.

[4]) Das von HHrn. Baeyer & Tönnies (loc. cit.) beobachtete Verhalten des Isobuttersäureanhydrides gegen Furfurol und isobuttersaures Kalium erscheint uns besonders beachtenswerth: es entsteht hierbei nicht eine Furfurangelikasäure, sondern schon bei niedriger Temperatur wird Kohlensäure abgespalten, indem sich Furfurbutylen bildet. Dieses Verhalten ist mit der Annahme, dass die Furfurgruppe in eine der CH_3-Gruppen eingetreten sei, bei der Stabilität der Furfurpropion- und Furfurangelikasäure nicht leicht in Einklang zu bringen; leichter verständlich erscheint es, wenn man annimmt, dass das Kaliumisobutyrat aus einer molecularen Mischung von Isobuttersäureanhydrid und Furfurol die Elemente eines Molecüls Isobuttersäure entzieht, wodurch zunächst eine Verbindung von der Formel

$$C_4H_3O.CH \cdots C(CH_3)_2$$
$$\diagdown\ \ \diagup$$
$$OOC$$

entstände, welche alsdann unter Abspaltung von Kohlensäure zu

$$C_4H_3O.CH \cdots C(CH_3)_2$$

würde.

Unter Annahme einer analogen intermediären Verbindung würde der von Perkin (loc. cit.) durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureanhydrid erhaltenen Phenylcrotonsäure die Constitutionsformel

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$$

zukommen.

IV. Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure.

Gleiche Gewichtstheile Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure mit etwa ½ Gew.-Th. trocknen Natriumacetats werden in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 2—3 Stunden gelinde erhitzt, wobei bis zu Ende der gedachten Zeit eine anhaltende Kohlensäureentwicklung stattfindet. Während indess bei den von uns früher beschriebenen Condensationen des Phtalsäureanhydrides mit Säuren resp. Säureanhydriden stets eine Auflösung des Natriumacetates erfolgt, tritt selbige im vorliegenden Fall nicht ein; man kann in der That das Natriumacetat gänzlich weglassen, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, doch geht alsdann die Operation einerseits langsamer von Statten, andererseits werden nicht unbedeutende Mengen amorpher Nebenprodukte erzeugt. Die erhaltene Schmelze wird mehrmals mit heissem Wasser, zuletzt mit einer heissen, sehr verdünnten Ammoniaklösung extrahirt; aus der zurückbleibenden Masse gewinnt man eine reine Verbindung, wenn man mit heissem Alkohol löst, zweimal mit Thierkohle kocht und die klare Lösung der Krystallisation überlässt.

Die Analyse der Krystalle gab Zahlen, welche zu der Formel

$$C_{15}H_{10}O_2$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	81.08	80.83
H	4.50	4.54.

Der Körper stellt lange, ziemlich dicke Prismen dar, welche farb- und geruchlos sind, bei 98—99° schmelzen und bei 75° wieder erstarren; in heissem Wasser sind sie nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem sehr leicht löslich. Von verdünntem wässrigen Ammoniak werden sie nicht, von concentrirtem erst bei längerem Erhitzen, schneller durch warme Kalilauge in Lösung gebracht. Aus den alkalischen Lösungen fällt durch Säurezusatz eine neue, weiter unten zu besprechende Verbindung aus.

Die Bildung des Körpers $C_{15}H_{10}O_2$ wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5 . CH_2 . COOH = CO_2 + H_2O + C_6H_4(CO)_2CH . C_6H_5;$$

er ist isomer mit einem Methylanthrachinon, doch liegt ein Anthrachinonderivat nicht vor, weil die Phtalylgruppe zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe, nicht der Phenylgruppe ersetzt hat, wie offenbar aus den später zu erwähnenden Umsetzungen hervorgeht. Man kann daher den Körper

Benzylidenphtalyl oder Benzylidenphenylendiketon nennen. Die Ausbeute ist eine sehr günstige; bei gut geleiteten Operationen beträgt sie etwa 60 pCt. der von der Theorie geforderten Menge.

Zur Erklärung der Thatsache, dass bei der Darstellung von Benzylidenphtalyl schon bei ziemlich niedriger Temperatur (ca. 130°) Kohlensäure auftritt, kann angenommen werden, dass der Wasserstoff des austretenden Wassers zur Hälfte aus der Carboxylgruppe der Phenylessigsäure herstammt [1]). Es ist uns nicht gelungen, die Synthese des Benzylidenphtalyls aus einem Gemisch von Phtalsäureanhydrid, Toluol und wasserentziehenden Mitteln durch Digestion in offenen Gefässen zu bewerkstelligen. Möglicherweise konnte indess aus Acetophenon, in welchem die Wasserstoffatome der Methylgruppe unter Einwirkung der stark elektronegativen Benzoylgruppe stehen, ein ähnliches Condensationprodukt mit Phtalsäureanhydrid gewonnen werden: allein auch hier gelangten wir, trotz zahlreicher Versuche, nicht zum Ziele.

1) Verhalten des Benzylidenphtalyls gegen Alkalien.

Wie oben erwähnt wurde, geht das Benzylidenphtalyl durch Erhitzen mit Alkalien allmälig in Lösung. Man wendet, um dabei Bildung von amorphen Nebenprodukten zu vermeiden, eine nicht zu concentrirte Alkalilauge an. Säuren fällen aus dieser Lösung (sie erfolgt schon nach Verlauf von etwa 15 Minuten) eine flüssige Masse, welche nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt. Diese Substanz wird in Ammoniak gelöst, filtrirt, und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Man krystallisirt den nunmehr fast reinen Körper ein- oder zweimal aus heissem Wasser.

Das Trocknen der gewonnenen Verbindung zeigte gewisse Schwierigkeiten: über Schwefelsäure nimmt sie allmälig einen halbflüssigen Zustand an, indem sie unter Wasserverlust eine Zersetzung erleidet; dieselbe Erscheinung tritt durch mehrstündiges Erwärmen auf 30—40° ein. Die zur folgenden Analyse benutzte Substanz war desshalb nur über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Luftdruck getrocknet worden und hatte ihren festen Zustand erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{14}O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	69.76	69.62
H	5.62	5.81.

[1]) In analoger Weise ist der Vorgang bei der Bildung des in den vorigen Abhandlungen beschriebenen Aethindiphtalyls aufzufassen: auch hierbei scheint der Wasserstoff der Carboxylgruppen eine Rolle zu spielen, denn wenn unter sonst gleichen Bedingungen statt der Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid in Anwendung gebracht wurde, fand keine Bildung von Aethindiphtalyl statt; darnach ist die Formel der als Zwischenprodukt angenommenen Diphtalylbernsteinsäure (Ber. X, 1560) zu verwerfen.

Aus heisser, wässriger Lösung scheidet sich der Körper beim Erkalten in zolllangen, stark glänzenden Prismen ab, welche an den Enden zugespitzt sind; in Alkohol ist er sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 74—75°. Wie schon aus der Darstellung sich ergiebt, besitzt der Körper saure Eigenschaften; wird seine Lösung in überschüssigem Ammoniak mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht eine in Ammoniak unlösliche, harzige Masse, aus welcher leicht eine krystallinische stickstoffhaltige Verbindung gewonnen wird; diese kann mit concentrirter Kalilauge erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Eine neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Silbernitrat versetzt das Silbersalz als einen weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlag, den man, um ihn vor Zersetzung zu schützen, unter Abhaltung von Licht und unter Vermeidung von zu hoher Temperatur (unter 80°) trocknet; das Silbersalz enthielt:

30.72 pCt. Ag, ber. 31.12 pCt.,

ist also nach der Formel $C_{15}H_{13}AgO_4$ zusammengesetzt.

Die Bildung der Säure aus dem Diketon erfolgt durch Aufnahme von zwei Molecülen Wasser:

$$C_6H_4(CO)_2CH.C_6H_5 + 2H_2O =$$
$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases} + 1\,aq.$$

Die Verbindung ist demnach

Ortho-Desoxybenzoïncarbonsäure

mit 1 Mol. Krystallwasser, welches schon bei 50° vollständig entweicht.

	Berechnet	Gefunden
$1\,H_2O$	6.97	6.84.

Die von dem Krystallwasser befreite Desoxybenzoïncarbonsäure ist eine halbflüssige Masse, welche erst nach mehreren Wochen in den festen Zustand übergeht; dieselbe bildet sich auch, wenn man die wasserhaltige Säure über Schwefelsäure mehrere Tage stehen lässt, wie folgende Elementaranalyse eines auf diese Weise erhaltenen Produktes zeigt:

	Berechnet f. $C_{15}H_{12}O_3$	Gefunden
C	75.00	74.54
H	5.00	5.51.

2) Verhalten der Ortho-Desoxybenzoincarbonsäure gegen Jodwasserstoffsäure.

Man erhitzt ein Gemenge von 1 Grm. der Säure, 6 Gr. Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und ½ Gr. amorphen Phosphors etwa drei Stunden auf 190° im zugeschmolzenen Rohre. Das krystallinische Reactionsproduct wird in verdünntem Alkohol gelöst, filtrirt

und das Filtrat bis zur Krystallisation eingeengt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt, ergab der neue Körper bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	79.29	79.61
H	6.60	6.19.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf Formel $C_{15}H_{14}O_2$. Die Verbindung stellt mässig grosse, schiffförmige Tafeln dar, welche concentrische Gruppen bilden. In Wasser, kaltem wie heissem, löst sie sich nicht, dagegen leicht in Alkohol. Von Alkalien wird sie in der Kälte gelöst. Die Formel $C_{15}H_{14}O_2$ lässt sich als

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . CH_2 . C_6H_5 \\ COOH \end{cases}$$

auffassen, die Verbindung ist also

Ortho-Dibenzylcarbonsäure,

welche mit der von Wurtz [1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Chlorkohlensäure erhaltenen Verbindung isomer ist.

Die Verbindung besitzt nur schwach saure Eigenschaften; das Ammoniumsalz derselben verliert, einige Stunden auf 100° erhitzt, alles Ammoniak. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Bleinitrat versetzt einen weissen amorphen, mit Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag der entsprechenden Salze. Das Silbersalz tritt als weisser, in kaltem Wasser unlöslicher Körper auf; es ergab

32.94 pCt. Ag, ber. 32.43 pCt.

Bei vorsichtigem Erhitzen des Silbersalzes erhält man reichliche Mengen eines neutralen Körpers, welcher in Betreff des Schmelzpunkts sowie der sonstigen Eigenschaften vollkommen mit Dibenzyl übereinstimmt.

3) Verhalten der Ortho-Desoxybenzoincarbonsäure gegen Natriumamalgam.

Eine Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge wird bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Natriumamalgam etwa zwei Stunden lang unterworfen. Säuren fällen aus der von dem Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit ein Oel, welches nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es zuerst mit Ammoniak extrahirt, der Rückstand mit Alkohol in Lösung gebracht, und letztere auf dem Wasserbad soweit eingeengt, bis die Abscheidung öliger Tropfen beginnt; dann fügt man eine zur Auflösung des ausgeschiedenen Oeles genügende Menge Aether hinzu. Bei freiwilliger Verdunstung desselben scheiden sich Krystalle aus, welche vortheilhaft nochmals auf ähnliche Weise umkrystallisirt werden.

[1]) Compt. rend. LXX, 350.

Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel

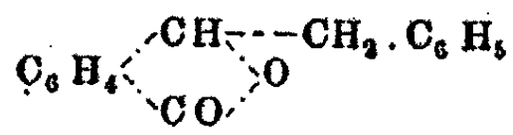
$$C_{15}H_{12}O_2$$

übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.35	80.47
H	5.35	6.03.

Der Körper stellt farblose lange, bei 56—57° schmelzende Nadeln dar. Sie lösen sich sehr leicht in kaltem Alkohol sowie in kaltem Aether; in heissem Wasser sind sie nur wenig löslich. Von kalten Alkalien werden sie nicht, von heissen allmälig aufgenommen; aus den alkalischen Lösungen wird durch Säurezusatz die ursprüngliche Verbindung wieder ausgefällt.

Die Formel $C_{15}H_{12}O_2$ löst sich auf in



und die Verbindung ist als das lactidartige Anhydrid der Ortho-Toluylenhydratcarbonsäure aufzufassen.

---

251. Julius Thomsen: Die Lösungswärme der Dithionate, der Nitrate und der Sulfate.

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den folgenden Tafeln habe ich die aus meinen Untersuchungen resultirende Lösungswärme der Dithionate, der Nitrate und der Sulfate zusammengestellt.

I. Dithionate.

Formel des Salzes	Wassermenge der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.
$K_2S_2O_6$	500 Mol.	— 13010 c
$Na_2S_2O_6$	400 -	— 5370
$Na_2S_2O_6 + 2H_2O$	400 -	— 11650
$Ag_2S_2O_6 + 2H_2O$	400 -	— 10360
$BaS_2O_6 + 2H_2O$	400 -	— 6930
$SrS_2O_6 + 4H_2O$	400 -	— 9250
$CaS_2O_6 + 4H_2O$	400 -	— 7970
$PbS_2O_6 + 4H_2O$	400 -	— 8540
$CuS_2O_6 + 5H_2O$	400 -	— 4870
$MgS_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 2960
$MnS_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 1930
$ZnS_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 2240
$NiS_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 2420.

II. Nitrate.

Formel des Salzes	Wassermenge der Lösung	Lösungswärme bei 18°C.
$Tl_2N_2O_6$	600 Mol.	— 19940 c
$K_2N_2O_6$	400 -	— 17040
$Am_2N_2O_6$	400 -	— 12640
$Ag_2N_2O_6$	400 -	— 10880
$Na_2N_2O_6$	400 -	— 10060
$Ba\,N_2O_6$	400 -	— 9400
$Pb\,N_2O_6$	400 -	— 7610
$Sr\,N_2O_6$	400 -	— 4620
$Li_2\,N_2O_6$	200 -	+ 600
$Ca\,N_2O_6$	400 -	+ 3950
$Cd\,N_2O_6 + H_2O$	400 -	+ 4180
$Cd\,N_2O_6 + 4H_2O$	400 -	— 5040
$Cu\,N_2O_6 + 4H_2O$	400 -	— 7250
$Sr\,N_2O_6 + 4H_2O$	400 -	— 12300
$Cu\,N_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 10710
$Ni\,N_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 7470
$Zn\,N_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 5840
$Co\,N_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 4960
$Mg\,N_2O_6 + 6H_2O$	400 -	— 4220.

III. Sulfate.

Formel des Salzes	Wassermenge der Lösung	Lösungswärme bei 18°C.
$Tl_2\,SO_4$	800 Mol.	— 8280 c
$K_2\,SO_4$	400 -	— 6380
$Ba\,SO_4$	—	— 5580
$Ag_2\,SO_4$	1400 -	— 4480
Am_2SO_4	400 -	— 2370
Na_2SO_4	400 -	+ 460
$Li_2\,SO_4$	200 -	+ 6050
$Cd\,SO_4$	400 -	+ 10740
$Mn\,SO_4$	400 -	+ 13790
$Cu\,SO_4$	400 -	+ 15800
$Zn\,SO_4$	400 -	+ 18430
$Mg\,SO_4$	400 -	+ 20280
$MgSO_4 + H_2O$	400 -	+ 13300
$Zn\,SO_4 + H_2O$	400 -	+ 9950
$Cu\,SO_4 + H_2O$	400 -	+ 9320
$MnSO_4 + H_2O$	400 -	+ 7800
$Cd\,SO_4 + H_2O$	400 -	+ 6050
$Li_2SO_4 + H_2O$	400 -	+ 6050

Formel des Salzes	Wassermenge der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.
$Na_2SO_4 + H_2O$	400 -	— 1900
$CdSO_4 + \frac{5}{2}H_2O$	400 -	+ 2660
$BeSO_4 + 4H_2O$	400 -	+ 1100
$MnSO_4 + 5H_2O$	400 -	+ 40
$CuSO_4 + 5H_2O$	400 -	— 2750
$CoSO_4 + 7H_2O$	800 -	— 3570
$MgSO_4 + 7H_2O$	400 -	— 3800
$NiSO_4 + 7H_2O$	800 -	— 4250
$ZnSO_4 + 7H_2O$	400 -	— 4260
$FeSO_4 + 7H_2O$	400 -	— 4510
$Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$	1200 -	+ 10680
$Di_2(SO_4)_3 + 8H_2O$	1200 -	+ 6320
$Na_2SO_4 + 10H_2O$	400 -	— 18760.

Die in der dritten Spalte angegebene Lösungswärme bezieht sich kanntlich auf das durch die Formel der ersten Spalte angegebene Gewicht des Salzes und für die in der zweiten Spalte bezeichneten Wasssermengen.

Kopenhagen, Univ.-Laborat., April 1878.

---

252. H. Klinger: Ueber Thialdehyde. III [1])

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung zeigte ich, dass Säurechloride den Thialdehyd der Essigsäure in eine polymere Modification überführen, welche bei 124—125° schmilzt, bei 245—248° unter sehr geringer Zersetzung siedet und welche ich mit β-Acethialdehyd bezeichnen will. Die Dampfdichtebestimmungen dieses Körpers, nach der Hofmann'schen Methode vorgenommen, haben nun das eigenthümliche, unerwartete Resultat ergeben, dass er ganz dieselbe Molekularformel besitzt wie der von Weidenbusch entdeckte Thialdehyd, dessen Dichte von Hofmann festgestellt wurde und welche der Theorie nach 6.27 (auf Luft bezogen) betragen soll [2]). Ich fand die Zahlen 6.06, 5.99, 5.99.

Diesen Umstand zu erklären gab es drei Möglichkeiten: entweder war der eine der beiden Körper gar kein Thialdehyd, sondern ein Umlagerungsprodukt eines solchen — oder der von Weidenbusch aufgefundene Thialdehyd repräsentirte keine einheitliche Substanz — oder endlich, es lag hier ein Beispiel vor einer neuen Art von Iso-

[1]) Diese Berichte XI, 1893; X, 1877.
[2]) Ebendaselbst III, 589.

merie, von welcher weiter unten die Rede sein soll, vor. Nach meinen Erfahrungen musste ich an der Einheitlichkeit des bisher als Sulfaldehyd beschriebenen Körpers zweifeln; auf verschiedene Weise und von Verschiedenen dargestellt zeigte er immer andere Eigenschaften; der aus dem flüssigen Thialdehyd dargestellte schmolz gewöhnlich gegen 80°; das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in saure Aldehydlösungen erhaltene Produkt schmolz, je nach der Concentration der letzteren zwischen 30° und 40°, bei 50 — 70°, bei 60 — 80°; bei letzteren Temperaturen schmolz auch ein der hiesigen Sammlung entnommenes Präparat und ein von Kahlbaum bezogenes. Ohne auf die Details der Untersuchung einzugehen, welche in einer ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt werden sollen, will ich hier nur bemerken, dass man, wie eben angegeben verfahrend, fast immer ein Gemenge von mindestens drei Körpern erhält, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol und auch durch fractionirte Destillation bis zu einem gewissen Grade von einander trennen lassen; die in Alkohol am leichtesten lösliche Substanz bildet sich vorwiegend, wenn man in concentrirte, sehr saure wässerige Lösungen von Aldehyd Schwefelwasserstoff leitet; die Flüssigkeit gesteht dann sehr bald zu einem Brei von Krystallnadeln, welche schon bei 35° schmelzen, und deren empirische Zusammensetzung, nach Schwefelbestimmungen zu schliessen, der Formel CH_3CHOCH_3CHS sehr nahe kommt. Behandelt man das Filtrat von diesen Krystallen, welches Aldehydgeruch besitzt, noch weiter mit Schwefelwasserstoff, so fallen Oeltropfen aus, die bald erstarren und nun zwischen 70° und 80° schmelzen. Rohthialdehyde von diesem Schmelzpunkt, wenn dieser Ausdruck hier gerechtfertigt ist, lassen sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in schwer- und leichtlösliche Substanzen spalten; der Schmelzpunkt der ersteren steigt bis er bei 101° constant bleibt; nun krystallisiren aus verdünnten Lösungen in Eisessig oder Alkohol oft mehrere Zoll lange, aus Prismen zusammengesetzte weisse Säulen, die an die Krystalle von Metaldehyd erinnern; aus concentrirten Lösungen scheiden sich dünne Tafeln ab. Diese Krystalle besitzen die Zusammensetzung C_2H_4S; sie sieden ohne Zersetzung bei 246—247°; also bei fast derselben Temperatur wie der β-Acethialdehyd; verschiedene Dampfdichtebestimmungen, von denen die ersten beiden nach Hofmann, die anderen nach V. Meyer ausgeführt wurden, zeigen, dass dem neuen Körper, dem α-Acethialdehyd, auch dieselbe Molekularformel wie jenem zukommt. Die III. und IV. Bestimmung verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. von Recklinghausen.

Gefunden					Berechnet
6.29	6.04	6.13	5.82	5.95	6.27.

Mit Silbernitrat liefert der α-Thialdehyd zwei Verbindungen; die eine $(CH_3CHS)_3AgNO_3$ bildet concentrisch-gruppirte, weisse Nadeln, von mattem Glanz, die andere $(CH_3CHS)_3 3AgNO_3$ besteht aus mikroskopischen Prismen; beide Argentonitrate sind ziemlich lichtbeständig und lassen sich mit Alkohol einige Zeit kochen, ohne dass sich Schwefelsilber abscheidet; durch ihr Aeusseres sind sie von denen des β-Thialdehyd scharf unterschieden. Aus diesen Silbersalzen lässt sich der α-Acethialdehyd durch Erwärmen derselben mit Chlornatriumlösung wieder darstellen. Auch mit Quecksilberchlorid und mit Platinchlorid geht der α-Acethialdehyd krystallisirende Verbindungen ein, die sich von denen der β-Modification wohl unterscheiden und über welche ich später Ausführlicheres berichten werde. Eine bequeme Darstellungsweise dieses neuen Thialdehyd aufzufinden habe ich bis jetzt mich vergeblich bemüht; eine recht reichliche Ausbeute wird erzielt, wenn man in sehr verdünten Lösungen, am besten in alkoholischen von gewisser Concentration, arbeitet; doch sind die Hauptprodukte immer niedriger schmelzende Verbindungen. Krystalle, welche von den schwerlöslichen Substanzen möglichst befreit waren, die aber, wie durch das Mikroskop deutlich zu beobachten, aus mehreren Körpern bestanden und die zwischen 50—60° schmolzen, gaben bei der Schwefelbestimmung Zahlen, welche zwischen denen von den Formeln $[(CH_3CHS)_2CH_3CHO]$ und (CH_3CHS) verlangten liegen; Rohthialdehyde vom Schmelzpunkt 80—90° enthielten, nachdem sie mit Alkohol gewaschen und längere Zeit über Chlorcalcium gelegen, den der letzteren Formel entsprechenden Schwefelgehalt; mit solchen Produkten haben wohl Weidenbusch und Hofmann ihre Untersuchungen ausgeführt; wodurch hier der niedrige Schmelzpunkt bedingt wird und die Abscheidung von Schwefelsilber beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat habe ich noch nicht constatirt. Die ergiebigste Ausbeute an α-Acethialdehyd erhielt ich auf anderem Wege. Pinner hat versucht, durch fortgesetztes Behandeln des flüssigen Acethialdehyd, dem er die Formel

$$CH_3CHSCH_3CHO$$

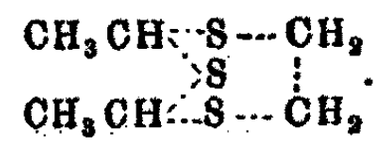
gab, den festen darzustellen, aber vergeblich; ich bin nun gerade auf entgegengesetzte Weise zu diesem Ziele gekommen. Wenn man den flüssigen Thialdehyd, in Wasser suspendirt, recht lange Zeit und unter öfterem Umschütteln der Flüssigkeiten der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, so erhält man ein Oel, welches beim Behandeln mit verdünnten Säuren nicht mehr, oder nur zum kleinsten Theil in den festen Acethialdehyd sich verwandelt; es lässt sich in ätherischer Lösung durch Chlorcalcium trocknen und dann bis gegen 140° fast ohne Zersetzung erwärmen; hierbei gehen nur geringe Spuren von Schwefelwasserstoff und von Paraldehyd fort, die sich in der Vorlage zu Thialdehyd vereinigen. Das so erhaltene Oel, dessen

Schwefelgehalt ungefähr der Formel $8CH_3CHS, H_2S$ entspricht und welches bei 25° das spec. Gewicht 1,127 besitzt, lässt sich, ohne dass es sich polymerisirt, monatelang über conc. Salzsäure aufbewahren; auch das nicht getrocknete Oel ist sogar in heisser alkoholischer Salzsäure löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Auf Zusatz weniger Tropfen Aldehyd erfolgt die Polymerisation oft nach wenigen Minuten, sicher nach einigen Stunden und der entstandene feste Körper besteht zum grossen Theil aus α-Acethialdehyd. Wird dagegen das Oel in conc. Schwefelsäure vorsichtig eingetragen, so erhält man, nach Zusatz von Wasser β-Acethialdehyd; bei dieser Operation scheidet sich Schwefel ab und entwickelt sich schweflige Säure. Die α-Modification geht auch durch Acetylchlorid in die β-Modification über; aus Aldehyd lassen sich beide ohne verändert zu werden, umkrystallisiren. Auf das so eben beschriebene Oel wirkt Jodäthyl unter Bildung von Triäthylsulfinjodür ein; die Reaction vollzieht sich nur langsam; es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff und ausserdem entstehen Jodwasserstoffsäure und wohl Aethylidenjodid. Neben dem schon von v. Oefele beschriebenen Triäthylsulfürchloroplatinat habe ich aus verdünnten, schwach sauren Lösungen auch ein Salz von der Zusammensetzung

$$[(C_2H_5)_3SCl]_2PtCl_4 + \tfrac{1}{2}H_2O$$

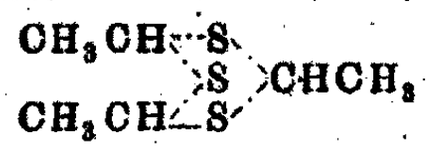
erhalten; dasselbe gleicht der Form nach dem wasserfreien Salz, doch ist es heller gefärbt; es verliert das Wasser schon bei 100—110°.

Die beiden isomeren Verbindungen liefern bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die nämlichen Produkte: Essigsäure, Aldehyd, Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Schwefel, welch' letzterer nicht unbedeutende Mengen organischer Substanzen einschliesst; den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt, geben die beiden Acethialdehyde ausser den erwähnten Produkten auch Sulfosäuren, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Durch conc. Salpetersäure wird der α-Acethialdehyd nur schwer vollständig oxydirt, da auch in diesem Fall Sulfosäuren zu entstehen scheinen, welcher Umstand sich bei den Schwefelbestimmungen nach Carius in unangenehmer Weise bemerklich macht. Aus den angeführten Gründen ist mir eine quantitative Bestimmung der Mengen der Oxydationsprodukte bis jetzt noch nicht gelungen; doch bleibt nach dem Mitgetheilten wohl nur die Möglichkeit übrig, dass der eine Thialdehyd vielleicht die folgende Constitutionsformel oder eine ähnliche besitzt:



Versuche, dies experimentell zu prüfen, sind noch nicht abgeschlossen.

Aber schon jetzt möchte ich in aller Kürze darauf hinweisen, dass man sich, von den Bewegungsverhältnissen im Molekül ausgehend, recht wohl die Existenzfähigkeit isomerer Verbindungen plausibel machen kann, welche alle, ihren chemischen Reactionen nach, durch z. B. die Constitutionsformel



darzustellen wären.

Die Molekel besitzt bekanntlich, nach der kinetischen Theorie der Gase und der Wärme zwei Arten kinetischer Energie: die der Schwerpunktsbewegung der Molekel M und die Energie der Atombewegung, welche wiederum in actuelle A und in potentielle P zu trennen ist. Diese letztere, todte Energie P verdankt ihren Ursprung derjenigen Componente der Gesammtatomenergie, welche in derselben, aber entgegengesetzten Richtung wirkt wie die Affinität; sie wird, nach wohl allgemeinerer Annahme, durch Rotationen der Atome veranlasst und kann aufgefasst werden als Energie einer Centrifugalkraft, die bei der Dissociation der centripetal wirkenden Affinitätskraft gleich wird und vor der Dissociation das Wirken eines Theils derselben verhindert. Es ist nun recht wohl denkbar, dass durch äussere Einflüsse, vielleicht durch Druckwirkungen bei gewissen Temperaturen, oder indem die Molekel mit anderen, in eigenthümlichen Bewegungen begriffenen Molekeln zusammenstösst — also in diesem Fall durch Einfluss von Lösungsmitteln — jene Rotationsbewegungen in Bewegungen anderer Art verwandelt werden, dass also das Verhältniss M : A : P zu Gunsten von M und A auf Kosten von P gestört wird. Die Verbindung würde nun weniger Spannkraft enthalten und, da ein grösserer Theil der Affinität zur Wirkung kommt, fester gebundene, aber in derselben Weise gebundene Atome wie die frühere. Unter Bildung einer constanteren Substanz, vielleicht unter Freiwerden von Wärme, ist die Reaction, durch Druck- oder Contactwirkung eingeleitet, nicht intermolekular, sondern intramolekular verlaufen. Möglicherweise beruht die Existenz mancher allotropen Modificationen und sogenannter physikalischer Isomerien auf diesen Verhältnissen, deren eingehendere Betrachtung mir an anderer Stelle erlaubt sein mag.

Mit der Untersuchung von Condensationsprodukten, die aus dem flüssigen Acethialdehyd durch Erhitzen desselben entstehen, bin ich noch beschäftigt.

253. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

V. Mittheilung.

(Eingegangen am 29. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der Gesammtheit meiner Beobachtungen über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd ergiebt sich folgender Schluss:

In den unseren Untersuchungen zugänglichen Schichten der Atmosphäre erscheint eine desto grössere Menge dampfförmigen Wasserstoffhyperoxyds, je höher sowohl während des Tages als auch während des Jahres sich die Sonne über dem Horizonte erhebt, und je weniger Hindernisse die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre antreffen.

Dieser Satz fordert jedoch eine Erklärung. In der für das dampfförmige Wasserstoffhyperoxyd festgestellten Tagesperiode fällt das Maximum der jeweilig vorhandenen Menge nicht mit dem höchsten Stande der Sonne zusammen, sondern pflegt mehrere Stunden nach Mittag einzutreten. Dies kann folgendermaassen erklärt werden. Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein Körper, der sich leicht, aber doch nur allmälig zersetzt, sowohl von selbst als auch durch Einwirkung verschiedener Substanzen, welche sich in der Atmosphäre vorfinden. Wenn es sich nichts desto weniger fortwährend in der normalen Luft vorfindet, so müssen Quellen existiren, aus denen die verschwindenden Mengen von ihm fortwährend ersetzt werden. Meine Untersuchungen lassen kaum einen Zweifel, dass wir diese Quellen in den Sonnenstrahlen zu suchen haben[1]). Sobald die Sonne über dem Horizonte erscheint, beginnt die Menge des Hyperoxyddampfs zu wachsen. Allein die Umstände, welche die Zersetzung des Hyperoxyds bedingen, fahren fort zu bestehen. Wenn seine Menge nichtsdestoweniger steigt, so muss das daher rühren, dass der Zuwachs den Abgang übertrifft. Wenn die Sonnenstrahlen wirklich der Atmosphäre das Wasserstoffhyperoxyd liefern, so muss die in jedem Moment neu erscheinende Menge wachsen bis zum Mittag, und zwar proportional der Intensität der Strahlen, d. i. — wenn diese Strahlen ungehindert die Atmosphäre passirten — proportional den Sinusen der Sonnenhöhen. Nach Mittag muss sich der Zuwachs allerdings wieder vermindern, allein er fährt gleichwohl fort den Abgang, wenn auch in immer mehr abnehmendem Maasse, zu übertreffen bis zur Zeit des Maximums, wo Zuwachs und Abgang sich das Gleichgewicht halten. Danach beginnt der Abgang in immer steigendem Maasse das Uebergewicht

[1]) Eine eingehendere Behandlung dieser Frage über den Ursprung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

über den Zuwachs zu erhalten bis zum Sonnenuntergang, mit welchem der Zuwachs ganz aufhört. Dass nach Sonnenuntergang das Hyperoxyd nicht vollständig aus der Luft verschwindet, sondern langsam fortfährt sich zu vermindern bis zum Wiedererscheinen der Sonne, erklärt sich dadurch, dass die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds, sowohl die freiwillige als die durch andere Substanzen bewirkte, sich langsam vollzieht.

Die von mir in der atmosphärischen Luft gefundene Menge Wasserstoffhyperoxyd ist höchst gering. Im Laufe des ganzen Beobachtungsjahres sind in 600 Kilogramm Regen und Schnee nur 110 Milligramm H_2O_2 auf 1 Quadratmeter niedergefallen. In der Luft selbst — wenigstens in den unteren Schichten — ist die Menge Hyperoxyd vergleichsweise noch geringer. Das von mir beobachtete Maximum beträgt nur 1.4 Cubikcentimeter Hyperoxyddampf in 1000 Cubikmetern Luft, und in demselben Volum der letzteren wurde im Laufe der Zeit von 27. Juni bis zum 14. Juli 1875 im Durchschnitt nur 0.38 Cubikcentimeter Hyperoxyddampf gefunden.

Im Hinblick auf diese höchst geringfügigen Zahlen könnte man meinen, dass das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd kaum irgend eine Bedeutung für den Haushalt der Natur auf unserem Planeten habe. Allein mir scheint, dass ein solcher Schluss nicht ganz richtig sein würde.

Die Geringfügigkeit des Gehaltes der Atmosphäre an irgend einem Körper an sich ist kein Hinderniss, dass derselbe an diesen oder jenen grossen Naturprocessen wesentlichen Antheil nimmt. Als Beispiele führe ich das Ammoniak und die Salpetersäure an, welchen, obgleich die Atmosphäre sie nur in verhältnissmässig äusserst geringen Mengen enthält, eine sehr wesentlich Theilnahme an der Ernährung der Pflanzen zugeschrieben wird.

Die von mir in der Luft gefundene Menge Wasserstoffhyperoxyd ist allerdings noch geringer als diejenige der ebengenannten Stickstoffverbindungen. Allein wir dürfen dabei nicht aus den Augen lassen, dass wir in irgend einem Moment nur einen gewissen Rest des Hyperoxyds vorfinden, welcher der Zersetzung, sei es der freiwilligen sei es der durch andere Substanzen bewirkten, entgangen ist. Unserer Beobachtung entgehen vollständig diejenigen — vielleicht nicht so geringfügigen — Mengen Hyperoxyd, welche in der Luft bereits diese oder jene chemischen Wirkungen hervorgebracht haben, z. B. die Oxydation des Ammoniaks und anderer Produkte der Fäulniss und Verwesung, oder Zerstörung organischer Materien, unter anderen auch der für Menschen und Thiere schädlichen, in deren Bekämpfung vielleicht eine der Aufgaben besteht, welche das Wasserstoffhyperoxyd in der Natur erfüllt.

Wenn nun aber in der Atmosphäre fortwährend Bedingungen vorhanden sind, unter denen das in ihr erscheinende Wasserstoffhyperoxyd wieder zerstört wird, so muss man fragen: Beeinträchtigt dieser Umstand nicht die Zuverlässigkeit aller unserer Schlüsse bezüglich der Tages- und Jahresperiode sowie auch des Einflusses der Windrichtung? — Ich glaube nicht. Zuvörderst erinnere ich daran, dass diese Schlüsse das unmittelbare Ergebniss der Beobachtung von Thatsachen sind. Dann ist zu berücksichtigen, dass diese dem Bestehen des Wasserstoffhyperoxyds feindlichen Bedingungen sich zu derselben Zeit verstärken, zu welcher wir auch ein Wachsen des Wasserstoffhyperoxydgehaltes der Luft beobachten. In der That, die Curven der Jahresperiode sowohl wie der Tagesperiode laufen in demselben Sinne, wie diejenigen der Temperatur, je höher aber die letztere, desto mehr ist das Wasserstoffhyperoxyd der freiwilligen Zersetzung unterworfen, und desto günstiger sind die Bedingungen für die Processe der Fäulniss und Verwesung, so wie auch für die Entwickelung des organischen Lebens in der Atmosphäre und für den Gehalt der letzteren an verschiedener Art Staub. Gleichwohl nimmt bei steigender Temperatur der Hyperoxydgehalt der Luft nicht nur nicht ab, sondern im Gegentheile zu. Dasselbe hat seine Gültigkeit für unseren Schluss über den Einfluss der Windrichtung, da die Aequatorialwinde die Lufttemperatur erhöhen, die Polarwinde sie aber erniedrigen.

Die Schlüsse, welche ich in den bisherigen Mittheilungen ausgesprochen habe, sind aus Beobachtungen abgeleitet, welche, wie gesagt, ein Jahr dauerten. Ein Jahr ist ein sehr kurzer Zeitabschnitt für Beobachtungen, welche die Feststellung von Gesetzmässigkeiten in meteorologischen Erscheinungen zum Zweck haben. Jedenfalls hat meine Untersuchung bewiesen, dass der Gehalt der Luft an Wasserstoffhyperoxyd — um mich eines Kunstausdruckes der Meteorologen zu bedienen — ein „meteorologisches Moment“ ist. Und daher ist es wünschenswerth, dass regelmässige Beobachtungen über diesen Körper in den meteorologischen Observatorien eingeführt werden möchten, wenigstens in denjenigen, welche, wie z. B. das Pariser Observatorium zu Monsouris, überhaupt die regelmässige chemische Untersuchung der Atmosphäre in ihr Programm aufgenommen haben.

Von besonderem Interesse würde es sein, regelmässige Beobachtungen auszuführen, an einer Reihe von Punkten, die in verschiedener Entfernung vom Aequator gelegen sind, um zu untersuchen, ob sich noch ein Schluss bestätigt, den auszusprechen, ich bisher unterlassen habe, der aber durch die von mir beobachteten Thatsachen bezüglich des Einflusses der Sonnenhöhe und der Windrichtung einige Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Sollte man nicht aus diesen That-

sachen folgern, dass der Wasserstoffhyperoxydgehalt der Atmosphäre im Allgemeinen in dem Maasse wächst als wir uns dem Aequator nähern? — Die Entscheidung dieser Frage muss künftigen Beobachtungen vorbehalten bleiben.

Auch wäre es wünschenswerth, Untersuchungen vorzunehmen, über den Einfluss der Höhe über dem Erdboden, sowie über denjenigen der Vegetation (im Walde, auf offenem Felde und an Orten, die von Vegetation frei sind, d. i. in der Wüste, sowie auch auf offenem Meere).

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, d. $\frac{15.}{27.}$ April 1878.

---

254. Jul. Jobst u. O. Hesse: Ueber einen neuen Bestandtheil der Cotorinden.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der weiteren Untersuchung der Cotorinden haben wir eine im Pflanzenreiche bisher nicht beobachtete Säure aufgefunden, welche in diesen Rinden in sehr geringer Menge, anscheinend in Form eines Salzes, enthalten ist.

Zur Darstellung dieser Säure werden die genannten Rinden nach deren Behandlung mit Aether mit verdünnter Kalkmilch extrahirt und die basischen Lösungen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt, welcher die fragliche Säure aufnimmt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt alsdann ein halbkrystallinischer Rückstand, aus dessen heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten die in Rede stehende Pflanzensäure als ein krystallinisches Pulver sich abscheidet. Diese Substanz wird nun durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, besser noch mittelst ihres gut krystallisirenden Kaliumsalzes rein erhalten.

Fragliche Säure bildet gewöhnlich ein weisses, krystallinisches Pulver, selten kleine und dann meist gekrümmte Nadeln. Sie schmilzt bei 229° (uncorr.), sublimirt jedoch zum Theil schon bei etwa 210° unverändert in farblosen Prismen. Chloroform und Aether lösen die Säure schwer, kochender Alkohol dagegen welcher beim Erkalten den grössten Theil davon wieder abscheidet, leicht. Kochendes Wasser nimmt sehr wenig von der Säure auf und liefert sie beim Erkalten in deutlich ausgebildeten Krystallen.

Sie enthält kein Krystallwasser und ist nach der Formel $C_8H_6O_4$ zusammengesetzt. Mit den Basen bildet sie nicht gut charakterisirte Salze, von welchen wir die folgenden anführen:

Das Kaliumsalz, $C_8H_5O_4K + H_2O$, hübsche Prismen, bisweilen auch warzenförmige Massen.

Natriumsalz, $C_8H_5O_4Na + H_2O$, kleine, in kaltem Wasser äusserst leicht lösliche Prismen.

Amoniumsalz, in kaltem Wasser leicht lösliche Prismen.

Bariumsalz, $(C_8H_5O_4)_2Ba + H_2O$, glänzende, platte Prismen, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Calciumsalz, $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$, sternförmig gruppirte Nadeln, welche sich bei 15° C. in 161 Th. Wasser lösen.

Eisenoxydsalz, hellbrauner, amorpher, flockiger Niederschlag.

Kupfersalz, $(C_8H_5O_4)_2Cu + H_2O$, schön grüner, krystallinischer Niederschlag, welcher durch kochendes Wasser in freie Säure und das basische Salz $(C_8H_5O_4)_2Cu + CuH_2O_2$ zerlegt wird:
$2[(C_8H_5O_4)_2Cu + H_2O] = (C_8H_5O_4)_2Cu + CuH_2O_2 + 2C_8H_6O_4$.
Letzteres Salz lässt sich auch direct durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes und Kupfervitriols in kochender, verdünnter, wässriger Lösung erhalten.

Bleisalz, $(C_8H_5O_4)_2Pb + H_2O$, weisser, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $C_8H_5O_4Ag$, weisser, lichtbeständiger, krystallinischer Niederschlag.

Chininsalz, $C_8H_6O_4 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, weisse, warzenförmige Krystallgruppen.

Conchininsalz, amorpher, harziger Niederschlag.

Aethyläther, $C_8H_5O_4 . C_2H_5$, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruche.

Die fragliche Säure ist hiernach einbasisch und, wie uns das weitere Studium derselben belehrt hat, identisch mit Piperonylsäure. Dem entsprechend verhält sie sich gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd, Natriumamalgam, Brom (bei gewöhnlicher Temperatur), Kaliumpermanganatlösung, verdünnte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Barytwasser (beim Kochen) indifferent, hingegen verändert sie sich leicht bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Erstere Säure giebt mit der fraglichen Pflanzensäure eine anfänglich gelbe Lösung, welche sich nach wenigen Minuten gelbbraun und endlich schwarz färbt, namentlich beim Erwärmen auf etwa 50°. Dabei entwickelt sich kein Gas.

Die braungelbe Lösung giebt nun in kaltes Wasser eingetragen in bedeutender Menge einen rothen, flockigen Niederschlag, welcher wohl aus jenem Körper besteht, dem die genannten Rinden ihre eigenthümliche Farbe verdanken. Die schwarze Lösung giebt dagegen unter den gleichen Verhältnissen einen kohligen Niederschlag, der jedoch keineswegs aus Kohle besteht. In beiden Fällen befindet sich

in der Lösung Protocatechusäure. Man hat sich die Entstehung dieser Säure aus der Piperonylsäure bisher nach der Gleichung

$$C_8H_6O_4 = C + C_7H_6O_4$$

verlaufend gedacht, allein der Umstand, dass in unserm Falle die Protocatechusäure schon zu Anfang in der Lösung enthalten ist, ehe eine Verkohlung der Substanz angenommen werden darf, wenn überhaupt eine derartige Annahme zulässig erscheint, dürfte gegen die Richtigkeit dieser Gleichung sprechen. Auch Fittig u. Ira Remsen[1]) gestehen gewissermassen ein, dass die Zersetzung der Piperonylsäure durch concentrirte Salzsäure bei 170° nicht glatt nach der ungefähren Gleichung verlaufe.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Piperonylsäure haben schon Fittig und Mielck[2]) studirt, welche dabei Oxalsäure und Kohlensäure erhielten. Wir können dieses Resultat für den Fall bestätigen, dass das Kochen der Piperonylsäure mit Salpetersäure längere Zeit unterhalten wird; nimmt man dagegen concentrirte Salpetersäure und lässt man das Kochen der Lösung nur wenige Minuten andauern, so ist das Hauptprodukt der Reaction ein Gemisch von Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin. Die Entstehung des letzteren Körpers ist leicht verständlich, wenn man beachtet, dass die Piperonylsäure Methylenprocatechusäure ist und bei der Einwirkung von Salpetersäure aus dieser Kohlensäure abgespalten wird. In ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn die fragliche Pflanzensäure in kleinen Mengen in mit Schnee abgekühlter, rauchende Salpetersäure eingetragen wird, nur entsteht dann unter Entwickelung von CO_2 nicht Methylenmononitrobrenzcatechin, sondern die betreffende Dinitroverbindung.

Die Nitrosäure wird in beiden Fällen mittelst Kalilauge von den begleitenden Zersetzungsprodukten getrennt, wobei jedoch ein Ueberschuss von Kalilauge möglichst zu vermeiden ist.

Die Nitropiperonylsäure, welche als Methylennitroprotocatechusäure, aufzufassen ist, krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, welche sich ziemlich leicht in Wasser, namentlich in kochendem, lösen und bei 172° (uncorr.) schmelzen. Sie giebt ebenfalls, wie die ursprüngliche Substanz, mit Eisenchlorid keine Färbung. Sie löst sich leicht in Kalium- oder Natriumhydroxyd mit gelber Farbe auf; beim längeren Stehen färbt sich aber diese Lösung braunroth, beim Kochen sogleich blutroth. Zinn lässt in salzsaurer Lösung aus der Säure eine Amidosubstanz entstehen, deren salzsaure Verbindung zwar sehr hübsch krystallisirt, jedoch äusserst veränderlich ist. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung dieser Substanz blauviolett.

---

[1]) Liebigs Annalen 159, 142.
[2]) Daselbst 152, 40.

Die Nitropiperonylsäure $C_8H_5(NO_2)O_4$ ist, wie zu erwarten, einbasisch. Wir haben bisjetzt von ihr das

Kaliumsalz $[C_8H_4(NO_2)O_4K]_2 + H_2O$,
Kupfersalz $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Cu + 4H_2O$,
Bleisalz $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Pb + H_2O$ und
Silbersalz $C_8H_4(NO_2)O_4Ag$

dargestellt und mit den angeführten Resultaten untersucht. Diese Salze krystallisiren zum Theil recht hübsch und verbrennen durchgehends beim Erhitzen äusserst lebhaft.

Methylenmononitrobrenzcatechin $C_7H_5(NO_2)O_2$ entsteht, wie erwähnt, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Piperonylsäure; es krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben, sehr langen, sublimirbaren Nadeln, welche bei 148° (uncorr.) schmelzen. Es zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung und löst sich nicht in kalter Natronlauge; beim Erwärmen mit letzterer entsteht jedoch eine blutrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein Theil der organischen Substanz unverändert krystallisirt.

Methylendinitrobrenzcatechin $C_7H_4(NO_2)_2O_2$ gleicht dem vorerwähnten Körper in seinem Verhalten zu Eisenchlorid oder Aetzlauge, bildet dagegen gelbe Blättchen oder glatte Prismen, welche bei 101° (uncorr.) schmelzen und beim Erhitzen ziemlich lebhaft verbrennen.

Der Eine von uns beabsichtigt die eben angeführten Substanzen weiter zu studiren und wird auch versuchen, ob aus dem von uns aus Paracotoin erhaltenen Paracumarhydrin, das homolog zu dem Piperonal sein könnte, in ähnlicher Weise eine Säure darzustellen ist, wie Fittig u. Mielck die Piperonylsäure aus dem Piperonal erhalten haben.

---

255. J. Habermann: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der allgemeinen Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vom Dimethylhydrochinon erhält man in leichter und einfacher Weise verschiedene Derivate, welche in folgendem beschrieben werden sollen:

A. Chlorsubstitutionsprodukte.

Trockenes Chlorgas wird von einer Lösung des Dimethylhydrochinons in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und unter sehr schwacher Erwärmung fast so energisch, wie von verdünnter Kalilauge absorbirt.

Nach kurzer Zeit beginnen sich in der Flüssigkeit farblose, solide Krystallnadeln, einzeln und sternförmig gruppirt, auszuscheiden, deren Menge rasch zunimmt. Ist die Ausscheidung eine reichliche, so unterbricht man das Einleiten von Chlor, lässt das Kölbchen mit seinem Inhalt über gebrannten Kalk im Vacuum einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Eisessig, drückt die Krystalle zwischen Papier ab und entfernt den den Krystallen anhaftenden Eisessig, durch Trocknen im Vacuum über gebrannten Kalk.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des

Dichlordimethylhydrochinons.

Der Körper krystallisirt in völlig farblosen Krystallnädelchen, welche auch im siedenden Wasser ganz unlöslich sind, sich wenig im kalten, leichter im kochenden Eisessig und auch gut in Aether und Alkohol lösen. Sie schmelzen auf dem Uhrgläschen unter schwacher Braunfärbung, sublimiren schon beim Erweichen, d. i. bei 113—116° C., und bilden dann farblose, sehr dünne Nadeln von 1 Cm. Länge. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 126° C. (uncorr.).

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.2238 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten 0.310 Grm. Chlorsilber, d. i. 34.20 pCt. Chlor. Die Formel verlangt 33.29 pCt. Chlor.

Das vom Dichlordimethylhydrochinon getrennte Filtrat nimmt noch weiteres bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Chlormengen auf und erstarrt, nach dem völligen Sättigen mit Chlor, zu einem Brei verfilzter, schwach gelb gefärbter Nadeln. Derselbe wurde, nach längerem Stehen im Vacuum über gebranntem Kalk, filtrirt, mit wenig Eisessig und einer grösseren Menge 90 pCt. Essigsäure gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und im Vacuum über Kalk andauernd getrocknet. Wie die Analyse ergab, ist die Substanz

Tetrachlordimethylhydrochinon.

Das Tetrachlordimethylhydrochinon repräsentirt aus Eisessig krystallisirt eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse von gelblich weisser Farbe, welche nach dem andauernden Trocknen bei 100° C. bei 153—154° C. schmilzt, aber schon vor dem Schmelzen leicht und vollständig in gelblich weissen, wolligen, aus feinen, zarten Nädelchen bestehenden Flocken sublimirt. Das Tetrachlordimethylhydrochinon ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und Alkohol besonders bei Siedehitze, weniger löslich in Essigsäure von 90 pCt. und in Aether.

Die Analyse ergab: 0.1954 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0.4100 Gr. Chlorsilber, d. i. 51.90 pCt. Chlor.

$C_6Cl_4O_2(CH_3)_2$

Cl 51.45 pCt.

Die von Tetrachlordimethylhydrochinon getrennten Mutterlaugen enthalten ausser einem Reste jener Verbindung noch Chloranil, welches in den charakteristischen, goldgelben, lebhaft glänzenden Krystallblättchen erhalten und mittelst verdünnter Kalilauge verificirt wurde und in untergeordneten Mengen eine Substanz, deren Zusammensetzung wegen der zu geringfügigen Mengen, die zur Verfügung standen, nicht vollkommen genau ermittelt werden konnte.

Sie wird von den beiden eben genannten Körpern am besten durch Sublimation bei sehr allmälig steigender Temperatur in violett angehauchten Krystallflocken erhalten, welche im Weingeist sehr leicht löslich sind, und bei etwa 79° C. schmelzen. Ihr Chlorgehalt beträgt nach einer mit einer geringen Menge ausgeführten Analyse 43.4 pCt., d. i. also fast soviel als dem Trichlordimethylhydrochinon, welches 44.1 pCt. verlangt, zukommt.

B. Bromderivate.

Von diesen wurde allein das

Dibromdimethylhydrochinon

dargestellt. Man erhält den Körper leicht, wenn man Dimethylhydrochinon in heissem Eisessig löst und diese Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine wahrnehmbare Einwirkung statt; erwärmt man hingegen die Lösung des Dimethylhydrochinons bis fast zum beginnenden Sieden der Essigsäure, so verschwindet das Brom sehr rasch und man verfährt zur Darstellung des Körpers in der Weise, dass man 5 bis 10 Tropfen der Bromlösung hinzufügt und so fort bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen durch überschüssiges Brom noch gefärbt erscheint.

Das Ende der Reaction lässt sich sehr genau erkennen. Man vertreibt den Bromüberschuss durch Erwärmen, giesst die Flüssigkeit in ein Schälchen und lässt erkalten. Hiebei scheidet sich ein Gewirre nadelförmiger Krystalle aus, die sich rasch vermehren. Man trennt sie durch Filtration von der Mutterlauge und wäscht sie am besten durch Essigsäure von etwa 80 pCt. Die Krystalle sind vollkommen farblos, schmelzen bei 142° C. zu einer wasserklarren Flüssigkeit, welche beim Erkalten blättrig krystallinisch erstarrt. Sie sublimirt leicht ohne irgend eine Zersetzung in farblosen, meist sternförmig gruppirten Krystallnädelchen.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Essigsäure von 80 pCt., leicht löslich im siedenden Eisessig; in Aether und Alkohol schwerer löslich.

Die Analyse mit 0.2585 Gr. Substanz ausgeführt, ergab einen Gehalt von 54.15 pCt. Brom; die Formel verlangt 54.05 pCt.

C. Nitroderivate.

Schüttelt man eine Menge von Dimethylhydrochinon mit Wasser von 40—50° C., so dass der nicht in Lösung gegangene Theil des Methyläthers kleine, ölige Tröpfchen bildend, die Flüssigkeit milchig trübe erscheinen lässt, und fügt man $^1/_{10}$—$^1/_8$ vom Volumen der Flüssigkeit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration hinzu, so bildet sich nach kurzem, heftigen Schütteln eine klare, gelbe Flüssigkeit, welche sich indessen schon nach wenigen Augenblicken trübt. Die Trübung ist bedingt durch kleine Krystallnädelchen von rein gelber Farbe, welchen nach der Analyse die Zusammensetzung von

Mononitrodimethylhydrochinon

zukommt. Sie werden nach mehrstündigem Stehen durch Umkrystallisiren aus siedendem 50 pCt. Weingeist, in welchem sie sich mit goldgelber Farbe leicht lösen, gereinigt. Die Substanz bildet nun verfilzte, seidenglänzende Nadeln von rein goldgelber Farbe, welche so gut wie unlöslich sind im kalten und wenig löslich im heissen Wasser, sich aber in Weingeist von 50 pCt. und mehr insbesondere beim Erwärmen leicht lösen. Sie schmelzen bei 70—71° C. zu einer vollkommen klaren, schwefel- bis goldgelben Flüssigkeit und sublimiren bei mässig höherer Temperatur in mikroskopischen Nädelchen, welche an den kalten Theilen des Gefässes einen gleichmässigen Ueberzug bilden.

0.3275 Gr. Substanz gaben 7.85 pCt. N.; die Formel des Mononitrodimethylhydrochinons verlangt 7.65 pCt.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass die Verbindung sich beim Aufbewahren im Glase oberflächlich roth färbt.

Lässt man auf diesen Körper in Eisessiglösung bei etwa 50° C. Chlor andauernd einwirken, so erhält man neben reichlichen Mengen von Chloranil, in hellgelben Krystallflocken, welche aus Weingeist von 50 pCt. umkrystallisirt kleine Nädelchen bilden, einen Körper, der 36.5 pCt. Chlor enthält und dem möglicherweise die Formel des Trichlormononitrodimethylhydrochinons zukommt. Aus Mangel an Material konnte nur eine Chlorbestimmung ausgeführt werden. Brom wirkt auf das in Eisessig gelöste Mononitrodimethylhydrochinon auch bei der Siedetemperatur des Eisessigs nicht ein.

Dinitrodimethylhydrochinon.

Man erhält diesen Körper, wenn man Dimethylhydrochinon in wenig Eisessig löst, die Lösung unter Abkühlen nach und nach mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration versetzt und das Gemisch durch einige Minuten sich selbst überlässt. Die Flüssigkeit färbt sich nach dem Zusatz von Salpetersäure satt schwefelgelb und es scheiden sich, wenn ein Ueberschuss von Eis-

essig vermieden wurde, Krystalle meist nur in geringer Menge aus. Verdünnt man nach 10—15 Minuten stark mit Wasser, so scheidet sich eine sehr reichliche Menge schwefelgelber Flocken aus, welche unter dem Mikroskop, als aus kleinen Nädelchen bestehend, erscheinen. Man filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser gut aus. Die Substanz ist jetzt schon chemisch rein; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Eisessig und siedendem Alkohol und das letztere Lösungsmittel ist zum Umkrystallisiren besonders geeignet. Man verfährt dabei zweckmässig in der Weise, dass man die Substanz in einer nicht zu grossen Menge hochgrädigen Alkohols unter Erwärmen löst, dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt, durch Erwärmen wieder vollständig löst und langsam erhalten lässt. Die Substanz schmilzt bei 169—170° C., erweicht aber schon bei 165°. Auf dem Uhrglase bis zum Schmelzen erwärmt, sublimirt sie zum Theil, an den kälteren Theilen des Uhrglases einen matten, schwefelgelben Ueberzug bildend.

I. 0.352 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5370 Gr. Kohlensäure und 0.1235 Gr. Wasser.

II. 0.3475 Gr. Substanz gaben 38.6 Cc. Stickstoff bei 738 Mm. Barometerstand und 22° C. Temperatur.

Daraus berechnet sich:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	41.61 pCt.	42.10 pCt.
Wasserstoff . . .	3.90 -	3.51 -
Stickstoff	12.20 -	12.28 -

Trinitrodimethylhydrochinon.

Beim Eintragen einer Lösung von Dimethylhydrochinon in Eisessig in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Theil rauchender Salpetersäure und 2 Theilen englischer Schwefelsäure, färbt sich jeder Tropfen momentan grün und rasch braun; nach einiger Zeit bildet die vorübergehend getrübte Lösung eine orangegelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdünnen mit viel Wasser isabellgelbe Flocken absondern. Sie wurden von der rothgelben Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gut gewachen und aus der genügenden Menge von 90 pCt. heissen Alkohol umkrystallisirt. Schon beim Abkühlen der weingeistigen Lösung scheiden sich isabellgelb gefärbte, 2—3 Cm. lange, gerippte, prismatische Nadeln aus, welche an ihrem freien Ende zerfasert erscheinen und meist sternförmig gruppirt sind. Die Krystalle sind sehr spröde und elektrisch; sie schmelzen bei 100—101° C., sind im Wasser und kalten Weingeist so gut wie unlöslich, ziemlich leicht löslich in siedenden Weingeist von etwa 80 pCt. Man erhält die Verbindung noch leichter und fast ohne Verlust aus dem Dinitrodimethylhydrochinon. Man löst diese Substanz unter Erwärmen in

Eisessig, versetzt nach dem Erkalten, unbekümmert darum, ob sich ein Theil wieder krystallinisch ausgeschieden hat, mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und fügt zu der ganz klaren, goldgelben Lösung concentrirte Schwefelsäure so lange tropfenweise hinzu, bis das Flüssigkeitsvolumen verdoppelt erscheint. Während des Hinzufügens der Schwefelsäure muss mit Wasser gekühlt werden.

Im Uebrigen ist der Verlauf der Reaction ähnlich dem früher beschriebenen, nur ist die Erwärmung beim Hinzufügen der Schwefelsäure eine viel mässigere. Bei Beginn des Hinzufügens der Schwefelsäure scheiden sich meistens Flocken von schwefelgelben Dinitroprodukt aus, welche sich indess bald wieder völlig lösen, so dass die Flüssigkeit klar goldgelb gefärbt erscheint. Die nach beiden Methoden dargestellten Produkte stimmen in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung vollständig überein.

I. 0.2049 Gr. Substanz gaben 0.263 Gr. Kohlensäure und 0.0554 Gr. Wasser.

II. 0.1265 Gr. Substanz (1. Darstellungsmethode) gaben 16.2 Cc. Stickstoff bei 747.5 Mm. Barometerstand und 14.5° C.

III. 0.1997 Gr. Substanz (2. Bereitungsmethode) gaben 26.6 Cc. Stickstoff bei 17° C. und 748 Mm. Barometerstand.

Daraus berechnet sich:

		Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff . . .	35.00	—	—	pCt.	35.16 pCt.
Wasserstoff . . .	3.00	—	—	-	2.56 -
Stickstoff . . .	—	14.94	15.18	-	15.38 -

---

256. M. Hönig: Ueber einige Derivate des Dimethylresorcins.

[Mitteilungen aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ähnlicher Weise, wie dies bei dem Dimethyläther des Hydrochinons gelingt, kann man auch von dem Dimethylresorcin eine Reihe von Chlor-, Brom- und Nitroderivaten erhalten.

A. Chlorderivate.

Wird Dimethylresorcin mit ungefähr dem 2—3fachen Volumen Eisessig verdünnt und hierauf trockenes Chlorgas eingeleitet, so findet unter Wärmeentwickelung lebhafte Absorption statt. Je nach der in Arbeit genommenen Substanzmenge tritt nach kürzerer oder längerer Zeit Farbenveränderung ein; die zu Beginn ganz licht gefärbte Lösung wird immer dunkler und dunkler und erscheint endlich ganz dunkelviolet gefärbt. In einem Falle, wo 1.2 Gr. Dimethylresorcin der

Chlorirung unterworfen wurden, trat diese Farbenveränderung nach etwa 1 bis 1½ Stunde ein. Unterbricht man das Einleiten von Chlor in dem Momente, wo die Lösung tief dunkel gefärbt erscheint, so scheiden sich aus derselben, beim Hinstellen über Aetzkalk im Vacuum, wasserhelle, wohl ausgebildete Krystalle ab, die durch Filtriren, Waschen mit Eisessig und Pressen zwischen Filtrirpapier vollständig von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden können. Durch Auflösen in siedendem Alkohol lassen sie sich umkrystallisiren und stellen dann lange, nadelförmige Krystalle dar, die bei 118° C. (uncorg.) schmelzen, in kaltem Eisessig so gut wie unlöslich erscheinen, schwer in kaltem Alkohol, leicht hingegen in Aether und siedendem Alkohol löslich sind. Die Analyse ergab für diesen Körper die Zusammensetzung des Monochlordimethylresorcins: $C_3H_9ClO_2$.

I. 0.2290 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0.1895 Gr. Chlorsilber.

II. 0.1103 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0.0907 Gr. Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet
Chlor	20.48	20.34 pCt.	20.57 pCt.

Leitet man in die von den Krystallen des Monochlordimethylresorcins abgegossene Mutterlauge weiteres Chlor ein, so verschwindet allmälig die dunkle Färbung der Lösung und geht in ein Lichtgelb über, ohne bei noch länger fortgesetztem Einleiten weitere Veränderungen zu erleiden. Aus dieser so erhaltenen Flüssigkeit scheiden sich auch nach wochenlangem Stehen über Aetzkalk im Vacuum keine Krystalle ab, es resultirt nach dem völligen Abdunsten des Eisessigs eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, das Dichlordimethylresorcin. Es ist unlöslich im Wasser, löslich — wenn auch etwas schwieriger — in Alkohol, leicht hingegen in Aether und Eisessig. Etwas über 90° C. erhitzt, nimmt es eine dunklere Färbung an, die in dem Maasse intensiver wird, als die Temperatur steigt, bis es endlich bei 140° C. sich unter Ausstossung von stechenden Dämpfen schwarz färbt und völlig zersetzt. Mit Salpetersäure bildet dieser Körper wahrscheinlich eine sehr beständige Chlornitroverbindung, denn erhitzt man ihn mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180—200° C., so erscheint bei nachherigem Wasserzusatz der Röhreninhalt milchig trübe und nach kurzem Stehen scheiden sich bereits aus der Flüssigkeit schwere, ölige, lichtgelb gefärbte Tröpfchen ab. Wegen ungenügenden Materials konnte jedoch ihre genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure bedingt es auch, dass bei der Analyse des Dichlormethylresorcins die Chlorbestimmung nicht nach der Carius'schen Methode ausgeführt werden kann, sondern man muss sich zu dem Ende des Verfahrens mit Aetzkalk bedienen.

I. 0.3598 Gr. Substanz gaben 0.4918 Gr. Chlorsilber.
II. 0.2245 - - - 0.3083 - -

	Gefunden		Berechnet
Chlor	33.73	33.98 pCt.	34.29 pCt.

Lässt man Chlor auf Dimethylresorcin bei höherer Temperatur — etwa der Siedetemperatur der Essigsäure — einwirken, so erhält man unter Eintritt der beschriebenen Reactionserscheinungen eben auch nur die beiden Chlorprodukte mit dem einen Unterschiede, dass die einzelnen Reactionsphasen rascher auf einanderfolgen.

B. Bromderivate.

Analog dem Verhalten des Dimethylhydrochinons konnte vom Dimethylresorcin auch nur ein Bromderivat und zwar das Dibromdimethylresorcin erhalten werden. Man stellt es dar, indem man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin eine Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur so lange tropfenweise hinzufügt, als noch die Farbe der Bromlösung verschwindet. Aus der nach Beendigung der Reaction schwach rothbraun gefärbt erscheinenden Flüssigkeit scheiden sich schon nach kurzem Stehen wasserhelle, glänzende, wohl ausgebildete, messbare Krystalle des rhombischen Systems aus, die nach dem Waschen mit Eisessig und vorsichtigem Abpressen zwischen Fliesspapier sehr leicht vollkommen rein erhalten werden können. Lässt man Bromlösung in der Siedhitze auf Dimethylresorcin einwirken, so erhält man dasselbe Produkt.

Das Dibromdimethylresorcin schmilzt bei 137—138° C (uncorg.) und löst sich etwas schwer in Eisessig und Alkohol, leicht dagegen in Aether. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1746 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0.2246 Gr. Bromsilber, welche 54.73 pCt. Brom entsprechen, während die Rechnung 54.54 pCt. Brom verlangt.

C. Nitroderivate.

Trotz zahlreich angestellter Versuche gelang es nicht, das Mononitrodimethylresorcin darzustellen, selbst wenn man genau den von Hrn. Habermann zur Darstellung des Mononitrodimethylhydrochinons eingeschlagenen Weg befolgte. Beim Eintragen von Salpetersäure in noch so verdünntes Dimethylresorcin färbt sich dasselbe tief sattgrün, ohne dass es gelänge, aus dieser Lösung auf irgend eine Art ein krystallinisches Produkt abzusondern.

Von den Nitroderivaten konnte nur das Di- und Trinitrodimethylresorcin dargestellt werden.

Das erstere, $C_8H_8(NO_2)_2O_2$, wurde erhalten, indem man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin das gleiche Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration eintrug, 10 Minuten anhaltend

bei gewöhnlicher Temperatur digerirte und hierauf mit Aether ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man aus dem Rückstande durch Verdünnen mit Wasser rothbraun gefärbte Krystalle, die behufs weiterer Reinigung in etwas siedendem absoluten Alkohol gelöst wurden, wobei ein geringer, aus gelblich gefärbten Kryställchen bestehender Rückstand zurückblieb. Es wurde hierauf noch soviel kalter absoluter Alkohol hinzugefügt, dass Alles auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung blieb und nun tropfenweise so lange Wasser hinzugefügt, bis eine deutliche Trübung eintrat, nochmals erhitzt, filtrirt und erkalten gelassen. Hierbei schied sich das Dinitrodimethylresorcin in schwach rothbraun gefärbten Kryställchen ab, die in Aether und Alkohol löslich, in Wasser hingegen unlöslich sind und bei 67° C. (uncorg.) schmelzen.

0.1328 Gr. Substanz gaben bei 754 Mm. Barometerstand und 9° C. Temperatur 13.4 CC. Stickstoff, das entspricht 12.13 pCt.; die Formel verlangt 12.28 pCt.

Das Trinitrodimethylresorcin $C_8H_2(NO_2)_3O_2$ wurde dargestellt durch Vermischen von Dimethylresorcin mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration und Eintragen dieses Gemisches in kalt gehaltene, concentrirte Schwefelsäure; durch Verdünnen mit viel Wasser fielen aus dieser Lösung in Form eines flockigen Niederschlages Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblos erscheinende Krystallblättchen darstellten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123—124° C. (uncorg.) und sie sind in Aether und Alkohol leicht, im Wasser dagegen unlöslich.

0.0824 Gr. Substanz lieferten bei 748 Mm. Barometerstand und 15° C. Temperatur 10.7 CC. Stickstoff; das entspricht 15.05 pCt.; die Formel verlangt 15.38 pCt.

Brünn, Laborat. d allgem. Chemie an der k. k. techn. Hochschule.

---

257. C. Loring Jackson u. J. Heming White: Ueber substituirte Benzaldehyde.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der neulich von einem von uns gemeinschaftlich mit Alfred W. Field veröffentlichten Abhandlung über Parachlorbenzylverbindungen wurde die Absicht ausgesprochen, alle schon dargestellten Parachlorbenzylverbindungen wieder zu studiren und desshalb haben wir jetzt den Parachlorbenzaldehyd in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Dieser Körper wurde von Beilstein und Kuhlberg[1]) aus unreinem (Ortho- enthaltendem) Parachlorbenzylchlorid dargestellt und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, S. 352.

als eine Flüssigkeit beschrieben; wir haben ihn aus dem schon früher erwähnten reinem Parachlorbenzylbromid [1]) (aus Paratoluidin) bereitet, und unsere Arbeit weiter auf den Parabrom- und den Parajodbenzaldehyd ausgedehnt.

Bereitung. Das substituirte Benzylbromid (10 Gr.) wurde mit Bleinitrat (14 Gr.) und Wasser (100 Gr.) in einem Strom von Kohlensäure zwei bis drei Tage gekocht; das Produkt von Bleibromid durch Destillation getrennt, und mit saurem Natriumsulfit etwas erwärmt, erstarrte zu einer gelatinösen Masse, die, mit Alkohol gewaschen und durch Destillation mit Natriumcarbonat zerlegt, den reinen substituirten Benzaldehyd lieferte. Alle Destillationen, sowie das Trocknen müssen in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen werden.

Parachlorbenzaldehyd C_6H_4ClCOH bildet keine Flüssigkeit, sondern schöne, weisse Platten mit bittermandelölartigen Geruch, die bei 47.5 schmelzen, in kaltem Wasser etwas löslich, aber viel löslicher in kochendem sind; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Durch Kaliumpermanganat werden sie schnell, durch den Sauerstoff der Luft langsamer in Parachlorbenzoësäure Schmpkt. 233°—234° verwandelt. Eine Verbrennung des Aldehyds gab C = 59.56 statt 59.78, H = 3.57 statt 3.56. Die Verbindung mit saurem Natriumsulfit ist krystallinisch und schwerlöslich.

Parabrombenzaldehyd C_6H_4BrCOH Schmpkt. 57°. C = 45.10 statt 45.40, H = 2.88 statt 2.70 und Parajodbenzaldehyd C_6H_4JCOH Schmpkt. 73°. C = 35.91 statt 36.20 besitzen Eigenschaften, die denen des Parachlorbenzaldehyds in jeder Beziehung ähnlich sind.

Alle drei lieferten mit Schwefelwasserstoff behandelt röthlich weisse Firnisse von Thioverbindungen, ähnlich der des Benzaldehyds und durchaus nicht zur weiteren Untersuchung einladend.

Wir sind jetzt mit der Bereitung der Meta- und Orthobrombenzaldehyde, und dem Studium der Einwirkung des Broms auf Benzaldehyd beschäftigt, und hoffen unsere Resultate bald der Gesellschaft vorlegen zu können.

Cambridge, Harvard-Universität, V. S. Amerika, 12. April.

---

258. Ad. Claus: Zur Reaction von Cyankalium auf Dichloressigäther.

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der italienischen Correspondenz des letzten Heftes dieser Berichte (XI, 810) bemerkt Schiff in Bezug auf meine neuliche Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand (diese

[1]) Diese Berichte XI und Proceedings Amer. Acad. XII, S. 218.

Berichte XI, 496), „dass Amato seine erste irrige Angabe über die für Dicarbaminessigsäure angesprochene Substanz bereits im Jahre 1873 selbst corrigirt habe.“ Es klingt das fast, als sollte mir damit der Vorwurf gemacht werden, die spätere Notiz Amato's übersehen und eine bereits erledigte Sache überflüssiger Weise noch einmal studirt zu haben. Dem gegenüber sehe ich mich genöthigt, hier zu betonen, dass die Bemerkung Schiff's vollkommen incorrect ist. In der von ihm citirten Notiz, diese Berichte VII, 81, ist allerdings mitgetheilt, dass nach Amato beim Erwärmen von Dichloressigäther mit einer angesäuerten (!) weingeistigen Lösung von (Liebig'schem!) Cyankalium neben den Hauptprodukten der Reaction stets noch eine geringe Menge Allophansäureäther entstehe — dass es aber die früher als Dicarbaminessigäther abgeleitete Substanz sei, die jetzt als Allophanäther erkannt sei, dass demnach ein solcher Dicarbaminessigäther überhaupt garnicht entstände, davon ist in der citirten Notiz absolut nichts angegeben. Zwischen den Zeilen zu lesen, dass dieses eigentlich gemeint sei, ist doch den früher angegebenen Analysen gegenüber nicht wohl möglich.

Uebrigens haben unsere fortgesetzten Untersuchungen ergeben, dass Dichloressigäther sowohl wie dichloressigsaures Kali durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung zersetzt werden, jedoch unter Bildung von nur Oxalsäure und Essigsäure und nicht Glycolsäure. Zur Bildung der letzteren ist immer freies Alkali nöthig — Malonsäure haben wir aus unserem reinen Dichloressigäther nie erhalten. In den Amato'schen Versuchen verdankte sie ihre Entstehung wohl der Gegenwart von Monochloressigäther.

Freiburg i. B., den 1. Mai 1878.

---

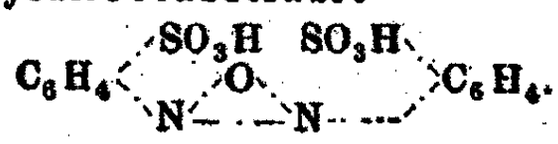
259. H. Limpricht: Ueber Azoxy-, Azo- und Hydroazoverbindungen.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aus den aromatischen Nitrosäuren bei Behandlung mit weingeistigem Kali und mit Natriumamalgam sich bildenden Azoxy-, Azo- und Hydroazosäuren sind bisher weniger untersucht, als man in Anbetracht ihrer, zu eingehendem Studium auffordernden Structur wohl erwarten sollte. Vielleicht hat an dieser geringen Berücksichtigung die Form vieler dieser Verbindungen Schuld, die zum Theil — wie z. B. Metaazobenzoësäure und Paraazobenzoësäure — kaum krystallinisch sind und auch nicht durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Salze etc. liefern. Dieses ist nun nicht der Fall bei den Azoxy-, Azo- und Hydroazosäuren, welche sich von den Nitrosulfosäuren ableiten, im

Gegentheil krystallisiren sie und ihre Salze sehr gut, gehören überhaupt zu den Körpern, deren Zersetzungen glatt und ohne gleichzeitige Bildung grösserer Mengen secundärer Produkte verlaufen.

Meta-Azoxysulfobenzolsäure



Diese Säure wird von Brunnemann untersucht. Das metanitrosulfobenzolsaure Kalium erleidet beim Eindampfen mit weingeistigem Kali und mehrstündigen Erhitzen des Rückstandes auf dem Wasserbade nur unvollständige Zersetzung, es muss einige Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt werden. Dabei ist eine bedeutende Ueberschreitung dieser Temperatur und zu lange Einwirkung derselben zu vermeiden, weil dadurch weitere Zersetzung unter Bildung dunkler, theeriger Massen bewirkt wird. Das Produkt wird in wenig Wasser gelöst und die nach einiger Zeit abgeschiedene krystallinische Masse von azoxysulfobenzolsaurem Kalium durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Die freie Säure, aus dem Bariumsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, bildet kleine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Salze sind gelb gefärbt.

Kaliumsalz, $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3K)_2$, $4H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3NH_4)_2$, $2.5\,H_2O$. Gut ausgebildete, schief rhombische Säulen.

Bariumsalz, $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3)_2Ba$, H_2O. Schwer lösliche, kleine, rhombische Prismen.

Calciumsalz, $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3)_2Ca$, $3.5\,H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Bleisalz, $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3)_2Pb$, H_2O. Wie das vorhergehende Salz.

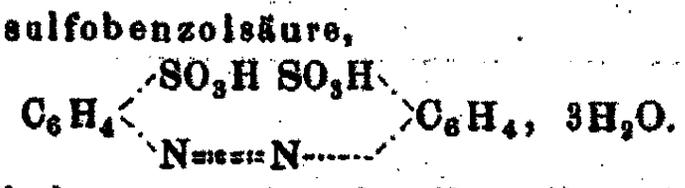
Chlorür, $C_{12}H_8(N_2O)(SO_2Cl)_2$. Es entsteht leicht bei Behandlung des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid und krystallisirt aus Toluol in gelbrothen, schiefrhombischen Säulen, die bei 138° schmelzen.

Die Azoxysulfobenzolsäure wird von Zinnchlorür verwandelt in

Hydroazosulfobenzolsäure,

die in schwer löslichen, weissen, monoklinen Prismen krystallisirt. Dieselbe Säure entsteht bei Einwirkung reducirender Substanzen auf Azosulfobenzolsäure und soll weiter unten besprochen werden.

Metaazosulfobenzolsäure,



$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H\ SO_3H \\ N = N \end{matrix} > C_6H_4,\ 3H_2O.$$

Von Mahrenholtz untersucht. Zur Darstellung derselben wurde zuerst nach Strecker's Vorschrift verfahren, nämlich eine Lösung von metanitrosulfobenzolsaurem Natrium so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis Wasserstoff sich reichlich entwickelte. Die vom Quecksilber abgegossene und eingedampfte Lösung lieferte Krystallisationen von kohlensaurem und azosulfobenzolsaurem Natrium, deren Trennung durch Auslesen und Umkrystallisiren bewirkt wurde.

Eine weit bequemere Darstellungsmethode dieser Azosäuren ist die folgende. In einer grossen Porzellanschale vermischt man die Lösung des nitrosulfobenzolsauren Kaliums mit Kalilauge und trägt unter fortdauerndem Erwärmen und Umrühren Zinkstaub ein, bis sich reichlich Wasserstoff entwickelt. Bei Bearbeitung grösserer Mengen — 200 bis 300 Gr. — ist die Operation in 2 bis 3 Stunden beendigt; die Flüssigkeit wird filtrirt, weit eingedampft und das nach dem Erkalten in gelben Nadeln oder solideren Krystallen anschiessende Kaliumsalz durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Die freie Säure, aus dem Bariumsalz abgeschieden, krystallisirt in schwach gelblichen, monoklinen, an den Enden mit Pyramiden versehenen Prismen, die ziemlich schwer in Wasser und noch viel weniger in Alkohol löslich sind. Die Salze sind gelb bis dunkelroth gefärbt.

Natriumsalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3Na)_2$, $3.5H_2O$. Schöne, monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ammoniumsalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3NH_4)_2$, $2H_2O$. Grosse, dunkelrothe, monokline Tafeln.

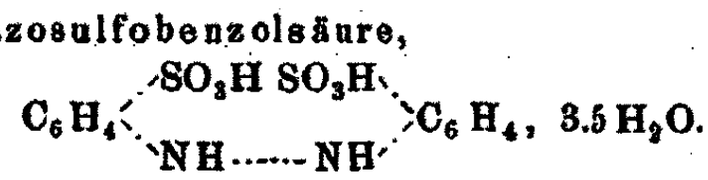
Bariumsalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Ba$, $5H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Tafeln.

Bleisalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Pb$, $4.5H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, kurze Säulen.

Chlorür, $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$. Es bildet sich leicht und krystallisirt aus Aether in sehr schönen, rubinrothen Nadeln. Schmpkt. 166—167°.

Amid, $C_{12}H_8N_2(SO_2CH_2)_2$. Aus dem Chlorür mit Ammoniak dargestellt. In Wasser und Weingeist ziemlich schwer lösliche, gelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt über 260°. Auf dem Platinblech schmilzt es unter Bräunung.

Hydroazosulfobenzolsäure,



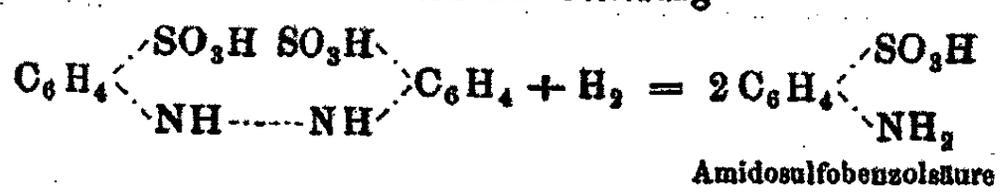
$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H\ SO_3H \\ NH - NH \end{matrix} > C_6H_4,\ 3.5H_2O.$$

Die Azosulfobenzolsäure in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol oder

Zinkstaub gekocht, verwandelt sich in diese Hydrazosäure, die aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt werden kann. Viel einfacher gestaltet sich diese Wasserstoffaddition bei Anwendung von saurer Zinnchlorürlösung; das in wenig Wasser gelöste Natriumsalz wird mit etwas Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, der nach kurzer Zeit gebildete Niederschlag in Sodalösung aufgelöst, vom etwa ausgeschiedenen Zinnoxydul abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Die nach einiger Zeit abgeschiedene Hydrazosäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Um die Menge des von der Azosulfobenzolsäure aufgenommenen Wasserstoffs zu bestimmen, wurde wie diese Berichte XI, 41 beschrieben ist verfahren. Die Azosulfobenzolsäure soll beim Uebergang in die Hydrazosäure 0.518 pCt. H aufnehmen, es wurden gefunden 0.512 pCt. H als nur im Wasserbade und 0.515 pCt. als auf 120° erhitzt wurde.

Um zu versuchen, ob die Hydrazosulfobenzolsäure noch mehr Wasserstoff aufnehmen und nach der Gleichung



$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H & SO_3H\\ NH & NH\end{cases}C_6H_4 + H_2 = 2\,C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\ NH_2\end{cases}$$

Amidosulfobenzolsäure

sich zerlegen könne, wurde sie mehrere Tage mit Zinnchlorür im zugeschmolzenen Rohr, zuletzt bis auf 200° erhitzt, aber eine Aenderung war nicht eingetreten, die ganze Menge des angewandten Zinnchlorürs wurde beim Titriren wieder gefunden. Auch beim Erhitzen der Hydrazosulfobenzolsäure mit Jodwasserstoffsäure konnte obige Spaltung nicht bewerkstelligt werden.

Die Hydrazosulfobenzolsäure krystallisirt in schönen, weissen Prismen, die schwer in Wasser und noch weniger in Weingeist löslich sind.

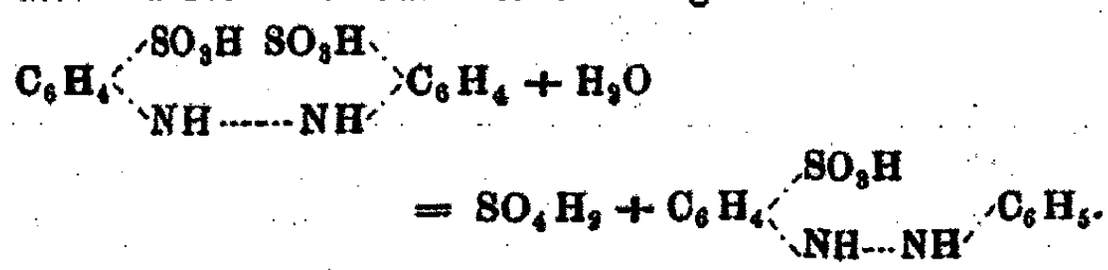
Kaliumsalz, $C_{12}H_8(NH)_2(SO_3K)_2$, $1.5\,H_2O$. Leicht lösliche, weisse, monokline Prismen.

Bariumsalz, $C_{12}H_8(NH)_2(SO_3)_2Ba$, $4\,H_2O$. Leicht lösliche Tafeln.

Bleisalz, $C_{12}H_8(NH)_2(SO_3)_2Pb$, $4\,H_2O$. Schwach röthlich gefärbte, rhombische Krystalle, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Ein Chlorür der Hydrazosäure konnte nicht erhalten werden. Beim Zusammenreiben und Erwärmen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid trat Einwirkung ein und die gebildete feste, gelbliche Masse liess nach dem Auswaschen mit Wasser einen kaum krystallinischen Rückstand, der in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w. unlöslich war und nach längerem Auswaschen mit Wasser nur 3.5 pCt. Cl enthielt.

Die Hydrazosulfobenzolsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200—210° nach der Gleichung



Diese Zersetzung erfolgt sehr langsam und selbst nach mehreren Tagen ist noch immer ein Theil der Hydrazosäure unverändert.

Die neue **Monosulfosäure**, $C_{12}H_9(NH)_2SO_3H$, $2.5\,H_2O$, deren Benennung und Formel erst später festgestellt werden kann — die hier gegebene soll nur die Entstehung aus der Hydrazosulfobenzolsäure verdeutlichen — wird aus dem flüssigen Inhalt der Röhren durch Kochen mit kohlensaurem Barium, Eindampfen des Filtrats und Fällung des Bariums mit der grade hinreichenden Menge Schwefelsäure gewonnen. Ihre Lösung über Schwefelsäure verdunstet, liefert schwach gelblich gefärbte, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln anschiessen.

Kaliumsalz, $C_{12}H_9(NH)_2SO_3K$, $4\,H_2O$. Leicht lösliche, gelbe Blätter.

Bariumsalz, $[C_{12}H_9(NH)_2SO_3]_2Ba$, $4\,H_2O$. Leicht lösliche, gelbe Blätter

Bleisalz, $[C_{12}H_9(NH)_2SO_3]_2Pb$, $3\,H_2O$. Leicht lösliche, röthliche Nadeln.

Chlorür, $C_{12}H_9(NH)_2SO_2Cl$. Aus Aether krystallisirt es in gelben Blättchen, die erst über 240° auf dem Platinblech schmelzen.

Die Azoxy-, Azo- und Hydrazosulfobenzolsäuren werden leicht von salpetriger Säure zersetzt. Aber dieser Process muss noch gründlich studirt werden, bevor er sich in Formeln übersetzen lässt. Nach vorläufigen Versuchen zeigen alle 3 Säuren ein ähnliches Verhalten, das hier kurz von der Hydrazosulfobenzolsäure angegeben werden soll.

Die sehr fein zerriebene und in Wasser suspendirte Säure löst sich nach einiger Zeit, wenn durch die kalt gehaltene Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet wird. Auf Zusatz von absolutem Alkohol setzen sich dann weisse, nadelförmige Krystalle ab, die auf dem Platinblech verknistern und mit Wasser erhitzt reichlich Stickgas entwickeln. Mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer Quecksilbersäule erhitzt, entwickelte sie ebenfalls Stickgas und es bleibt eine gelbliche, amorphe Substanz, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, auch mit kohlensaurem Barium und Wasser gekocht sich kaum löst, dagegen von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wird. Die Lösung in Barytwasser hinterlässt nach Entfernung des überschüssigen Baryts

mit Kohlensäure beim Eindampfen ein gelbes, glasiges, vollkommen amorphes Bariumsalz.

Wird das Einleiten der salpetrigen Säure nach erfolgter Lösung fortgesetzt, so entwickelt sich Stickgas in grosser Menge und die nach Beendigung dieser Entwicklung gelbe, wässrige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure wieder weisse Krystalle, die wie die Diazoverbindungen auf dem Platinblech verknistern und mit Wasser erhitzt Stickgas liefern.

Die Erscheinungen bei Behandlung der in Rede stehenden Azosäuren mit salpetriger Säure weichen von den bei den Amidoverbindungen beobachteten ab, weshalb ich sie mit besonderer Aufmerksamkeit verfolgen werde.

Aus der Paranitroorthosulfotoluolsäure ist von Palis durch Behandlung mit Natriumamalgam und auch durch Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge eine Azosulfotoluolsäure dargestellt, welche in kleinen, gelblichen Prismen anschiesst und gut krystallisirende Salze bildet. Das Kalium-, Natrium-, Barium- und Bleisalz enthalten je 4 Mol. Krystallwasser und die beiden letzten sind ziemlich schwer löslich. — Beim Erwärmen mit Zinnchlorür nimmt die Azosulfotoluolsäure 2H auf und geht über in die Hydrazosulfotoluolsäure, die aus weissen, sehr schwer löslichen Blättchen besteht und gut krystallisirende Salze bildet. — Diese Säuren werden jetzt ausführlicher untersucht. —

Auch eine Azodisulfobenzolsäure und Hydrazodisulfobenzolsäure ist ohne Schwierigkeiten erhalten worden, dagegen haben die Dinitrosulfosäuren bei vorläufigen Versuchen sie in Azosäuren zu verwandeln nur braune, schlecht krystallisirende Produkte geliefert.

Diese Azo- und Hydrazosulfosäuren sind jetzt von mehreren Practicanten hier in bedeutenden Quantitäten dargestellt und ich hoffe, dass die Untersuchungen im Laufe des Sommersemesters so weit vorschreiten, dass Ende desselben wenigstens eine der wichtigsten Verhältnisse mit Sicherheit festgestellt sind. Bis dahin würde ich auch mit der Veröffentlichung gewartet haben, wenn nicht das letzte Heft dieser Berichte Notizen über dieselben Verbindungen gebracht hätte und ich deshalb Collisionen mit Fachgenossen befürchten müsste. Es liegt mir aber sehr viel daran, dieses Feld noch einige Zeit allein bebauen zu können, nachdem schon seit einem Semester so zahlreiche Vorarbeiten ausgeführt worden sind.

Greifswald, den 1. Mai 1878.

260. Otto Hecht: Ueber Hexoylen aus Mannit.

Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor etlichen Jahren gemeinsam mit J. Strauss ausgeführten Arbeit [1]) haben wir ein Monobromhexylen beschrieben, welches aus Mannit-Hexylen durch Addition von Brom und Entziehung von Bromwasserstoff dargestellt war. Wenn man dieses Monobromhexylen mit alkoholischem Kali in geschlossenen Röhren etwa 12 Stunden lang auf 160—170° erhitzt, so giebt dasselbe abermals HBr ab und geht in Hexoylen über. Bei der Darstellung grösserer Mengen des Kohlenwasserstoffes fand ich es zweckmässig, den vereinigten Inhalt mehrerer Röhren der Destellation zu unterwerfen und das Destillat in zwei Fractionen aufzufangen.

Die erste Fraction scheidet auf Zusatz von Wasser das Hexoylen als oben schwimmende, gelbliche Flüssigkeit ab, während aus der zweiten durch zugefügtes Wasser ein gelbes, sich unten absetzendes Oel ausgefällt wird, das fast nur aus unzersetztem Monobromhexylen besteht. Bei der angegebenen Temperatur werden nämlich niemals mehr als etwa $\frac{2}{3}$ des Bromürs zersetzt, selbst wenn man die Einwirkung längere Zeit andauern lässt. Erhitzt man über 170°, so wird zwar die Umsetzung vollständiger, die Gesammtausbeute jedoch in Folge unvermeidlichen Zerspringens einzelner Röhren nicht erhöht. Das durch Wasser ausgeschiedene rohe Hexoylen wurde mehrmals gewaschen, vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und durch öfter wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Die Hauptmenge ging zwischen 80 und 83° über, während die höheren Fractionen noch unzersetztes Monobromhexylen enthielten. Auch aus der oben erwähnten, sich beim Ausfällen mit Wasser unten abscheidenden Flüssigkeit konnte durch fractionirte Destillation noch eine kleine Menge Hexoylen gewonnen werden.

Vergebens habe ich mich bemüht, statt der zeitraubenden Darstellung durch Erhitzen in geschlossenen Röhren eine bequemere Methode zu finden. Ich hoffte, die Entziehung von HBr durch erhitzten Natronkalk bewirken zu können, und leitete zu dem Ende das Monobromhexylen in Dampfform durch eine mit Natronkalk gefüllte und mit einem Kühler verbundene Verbrennungsröhre, welche im Erlenmeyer'schen Röhrenofen allmälig bis auf 360° und darüber erhitzt wurde. Indessen fand selbst bei circa 400° noch keine nennenswerthe Zersetzung statt, indem die wieder verdichtete Flüssigkeit fast unverändert den Siedepunkt des reinen Bromürs besass. Als hierauf die Röhre in einem Verbrennungsofen erhitzt wurde, trat die Zersetzung erst bei Rothglühhitze ein, allein unter Bildung theeriger Produkte und Schwärzung des Natronkalkes, so dass auf diese Weise Hexoylen nicht erhalten werden konnte.

[1]) Liebig's Ann. 172, 62.

Das wie oben angegeben dargestellte Hexoylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmem Geruch. Es ist optisch inactiv[1]), besitzt bei 0° ein spec. Gewicht von 0.7494, bei 13° von 0.7377, beide bezogen auf Wasser von 0°. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee und siedet zwischen 80 und 83°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

		Berechnet	Gefunden
C_6	72	87.8	87.52
H_{10}	10	12.2	12.34
		100.0	99.86.

Das Hexoylen ist in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, Eisessigsäure. Beim Schütteln mit rauchender Salzsäure färbt es diese etwas braun, ohne sich jedoch — wenigstens bei kurzer Versuchsdauer — damit zu verbinden. Schwefelsäure von 1.83 spec. Gewicht löst das Hexoylen unter Erwärmung mit braunrother Farbe, und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich allmälig eine auf dem Wasser schwimmende rothbraune, ölige Flüssigkeit ab, die einen an Essigäther erinnernden Geruch besitzt. Beim Vermischen des Hexoylens mit rauchender Salpetersäure tritt heftiges Aufkochen, jedoch ohne Kohlensäureentwickelung ein, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich am Boden des Gefässes ein gelbes Oel ab, dessen nähere Untersuchung ist demnächst mit einer grösseren Menge Hexoylen vorzunehmen gedenke.

Das Hexoylen erzeugt weder in ammoniakalischer Silberlösung, noch in ammoniakalischer Kupferoxydullösung einen Niederschlag.

Bei längerem Aufbewahren erleidet das Hexoylen eine Veränderung, indem es sich gelblich färbt und bei der Destillation nicht mehr vollständig zwischen 80 und 83° übergeht. Ein so verändertes Produkt wurde durch zweimalige Destillation über Natrium wieder farblos erhalten und damit die oben angegebene Analyse ausgeführt. Bei dem Natrium blieb eine nicht unbeträchtliche Menge brauner, schmieriger Substanz zurück, woraus sich mittelst Aether ein neutral reagirender Körper ausziehen liess, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen braunen Syrup bildete. Der von Aether nicht aufgenommenen Rückstand löste sich leicht in Wasser und schied beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure gelbliche, in der Flüssigkeit

[1]) Nicht nur das Hexoylen, sondern auch diejenigen Mannitderivate, welche zur Darstellung desselben benutzt wurden, sowie einige andere, sich hieran anschliessende Verbindungen wurden im Wild'schen Polaristrobometer geprüft und sämmtlich inactiv befunden. Es sind dies folgende Flüssigkeiten:
β-Hexyljodür, Hexylen, Hexylenbromür,
Monobromhexylen, Hexoylen, Hexoylendibromür,
Monobromhexylendibromür.

suspendirte Oeltröpfchen aus, welche durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurden und nach dem Verdunsten des letztern ebenfalls als brauner, sehr stechend riechender Syrup zurückblieben, der sich jedoch von dem vorerwähnten Körper dadurch unterscheidet, dass er auch in Wasser etwas löslich ist und dass die gelbe, wässerige Lösung stark sauer reagirt und schmeckt. Es versteht sich von selbst, dass ich mich von der Abwesenheit von Schwefelsäure überzeugt habe. Beide Körper hinterlassen beim Verbrennen keine Asche; bis jetzt habe ich sie für eine eingehendere Untersuchung noch nicht in genügender Menge erhalten.

Oxydationsprodukte des Hexoylens. Constitutionsformel. Um über die Constitution des Hexoylens ein Urtheil zu gewinnen, wurde dasselbe mit Chromsäure oxydirt. Bei Zimmertemperatur wird es von Chromsäure fast gar nicht angegriffen, und auch beim Erwärmen am aufsteigenden Kühler findet die Oxydation nur allmälig statt. Die Oxydation wurde sowohl mit reiner Chromsäure, als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt und ergab neben Kohlensäure Essigsäure und Buttersäure. Folgendes sind die Details eines Oxydationsversuches. Eine Mischung von 36.7 Gr. Kaliumbichromat und 60 Gr. Schwefelsäure von 1.83 spec. Gewicht wurde mit Wasser bis zu 150 Cc. verdünnt und mit 5 Gr. Hexoylen in einem Kolben am Rückflusskühler 38 Stunden lang im Wasserbad erwärmt. Während der ganzen Versuchsdauer war eine schwache Kohlensäureentwicklung vermittelst vorgelegten Barytwassers nachweisbar. Beim Abdestilliren wurde ausser dem sauren Destillat nur eine geringe Menge darauf schwimmender, ungelöster Flüssigkeit gewonnen, welche, soweit sich dies mit den wenigen Tropfen feststellen liess, aus unverändertem Hexoylen zu bestehen schien. Zwischenprodukte konnten nicht beobachtet werden. Das saure, nach Buttersäure riechende, schwefelsäurefreie Destillat wurde mit Kalkspathpulver neutralisirt und durch Eindampfen concentrirt. Die concentrirte Lösung schied beim Erwärmen auf 70° einen Theil des buttersauren Kalkes ab. Der abfiltrirte Rückstand wurde in Wasser gelöst und daraus durch Fällung mit Silbernitrat das Silbersalz 1 dargestellt, während aus dem Filtrat die Säuren durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abermals abgeschieden und im Destillat mit kohlensaurem Silber fractionirt ausgefällt wurden. Dabei wurden die Silbersalze 2—7 erhalten. Folgendes sind die Silbergehalte:

1) 56.52 pCt.	5) 62.58 pCt.
2) 56.85 -	6) 62.57 -
3) 57.59 -	7) 62.63 -
4) 60.34 -	

Silberbutyrat verlangt 55.38, Silberacetat 64.67 pCt. Ag. Die Buttersäure wurde als normale durch die unter dem Mikroskope beobachtete Krystallform des Silbersalzes, sowie durch die Ausscheidung des Kalksalzes beim Erwärmen kalt gesättigter Lösung charakterisirt. Eine Krystallwasserbestimmung des letztern ergab annähernd den von Grünzweig [1]) gefundenen Gehalt.

Vergeblich bemühte ich mich, eine so vollständige Trennung der beiden Säuren zu erzielen, dass Zwischenfractionen von der Zusammensetzung der Propionsäure vermieden würden. Es kann daher die Abwesenheit der Propionsäure unter den Oxydationsprodukten nicht mit Sicherheit behauptet werden. Die während der ganzen Dauer der Oxydation beobachtete Kohlensäureentwickelung schien dafür zu sprechen, dass in dem untersuchten Hexoylen ausser einer Verbindung, welche durch die Chromsäure in Essigsäure und Buttersäure übergeführt wird, noch eine isomere enthalten sei, welche sich zu Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure oxydire. Indessen lässt sich das Auftreten von Kohlensäure auch durch secundäre Oxydation eines Theiles der Buttersäure erklären. Aus den Untersuchungen von Grünzweig ist bekannt, dass Normalbuttersäure mit Chromsäurelösung in geschlossenen Röhren auf 170—240° erhitzt, zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wird. Dass aber diese Reaction schon bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler sich vollzieht, darüber lagen meines Wissens bis jetzt keine Angaben vor und habe ich daher einen diesbezüglichen Versuch in folgender Weise ausgeführt.

4 Gr. Buttersäure wurden mit dem nämlichen Oxydationsgemisch, welches oben für das Hexoylen angegeben wurde, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Wasserbad 40 Stunden lang erwärmt. Während der ganzen Dauer des Versuches zeigte vorgelegtes Barytwasser Entwickelung von Kohlensäure an. Die braungrüne Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und unter Ersetzung des verdampften Wassers destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte. Das Destillat wurde in 4 Fractionen aufgefangen, welche in Silbersalze übergeführt bei der Analyse folgende Silbergehalte ergaben:

1) 56.13 pCt. 2) 59.67 pCt. 3) 62.25 pCt. 4) 64.17 pCt. Ag.

Diese Zahlen beweisen zunächst, dass Normalbuttersäure durch concentrirte Chromsäurelösung schon beim Erwärmen im Wasserbade zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wird, und bestätigen ausserdem die von verschiedenen Forschern, insbesondere von Fitz gemachte Beobachtung, dass bei Destillation einer wässerigen Lösung von Essigsäure und Buttersäure die letztere zuerst übergeht.

[1]) Liebig's Annalen 162, 203.

Auf Grund vorstehender Versuche nehme ich keinen Anstand mehr, Essigsäure und Buttersäure vorläufig als die einzigen directen Oxydationsprodukte des Hexoylens, dieses selbst demnach als eine einheitliche Verbindung zu betrachten, welcher nach der Art ihrer Gewinnung, nach ihrem Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung, endlich nach ihren Oxydationsprodukten mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitutionsformel $CH_3 \cdots C \equiv\equiv C \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$ beigelegt werden kann. Die Beimengung einer isomeren Verbindung von der Formel $CH_3 \cdots CH \equiv\equiv C \equiv CH \cdots CH_2 \cdots CH_3$ kann aus der bei der Oxydation wahrgenommenen Kohlensäureentwickelung nicht gefolgert, sondern müsste erst dann statuirt werden, wenn Propionsäure unter den Oxydationsprodukten nachgewiesen würde [1]).

Hexoylendibromür und Hexoylentetrabromür. Zur Darstellung des Hexoylendibromürs wurden 15 Gr. reines Hexoylen in einer Kältemischung allmälig mit 30 Gr. Brom (ber. 29.3) versetzt, welches unter heftigem Zischen und unbedeutender Bromwasserstoff-Entwickelung absorbirt ward. Das auf bekannte Weise gereinigte und getrocknete Bromür ist eine schwach gelbliche, durchdringend riechende, die Augen angreifende, optisch inactive Flüssigkeit; sie besitzt bei 0° das spec. Gewicht 1.6977, bei 100° — 1.5543 (beide auf Wasser von 0° bezogen). Sie erstarrt nicht bei — 20° und fängt schon bei 130° an, sich zu zersetzen. Bei einem Destillationsversuch stieg das Thermometer nach und nach bis auf 220°, wobei fortwährend Ströme von Bromwasserstoffdämpfen entwichen und ein schwarzer Rückstand im Destillationsgefäss blieb.

Die Analyse des (nicht destillirten) Bromürs ergab folgende Resultate:

	Berechn. für $C_6H_{10}Br_2$		Gefunden.	
Brom	66.11 pCt.	66.14 pCt.		65.95 pCt.

Das Hexoylendibromür vereinigt sich nur langsam und unvollständig mit einem weitern Molekül Brom. Nach den günstigen Resultaten, welche Hell und Mühlhäuser mit schwefelkohlenstoffhaltigem Brom erzielt haben, hoffte ich durch dieses Lösungsmittel die substituirende Wirkung des Broms auf Kosten der Addition völlig unterdrücken zu können. Es wurden 20 Gr. Hexoylendibromür mit

---

[1]) Ich glaube hier nicht unerwähnt lassen zu sollen; dass ich die in oben citirter Abhandlung von Strauss und mir für das Mannit-Hexylen vorgeschlagene Formel $CH_2 \equiv CH \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$, welche mit der oben für das Hexoylen gegebenen in Widerspruch steht, jetzt nicht mehr für richtig halte, sondern das Hexylen nach der Formel $CH_3 \cdots CH \equiv CH \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$ zusammengesetzt betrachte, wofür ich im Begriffe stehe, durch Untersuchung der Oxydationsprodukte des Hexylenglycols einen directen Beweis beizubringen. Dagegen halte ich auch jetzt noch an der Ansicht fest, dass das aus secundärem Petroleum-Hexylchlorür durch Entziehung von HCl entstehende Hexylen mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit dargestellten identisch ist.

13.22 Gr. Brom (der berechneten Menge), welche in 25 Gr. Schwefelkohlenstoff gelöst waren, zusammengebracht. Anfangs trat geringe Erwärmung ein; der grössere Theil des Bromes wurde jedoch so langsam aufgenommen, dass nach 18 Stunden die Flüssigkeit immer noch dunkelbraun war. Um die Einwirkung zu beschleunigen, wurde etwa ½ Stunde lang am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade mässig erwärmt, wobei jedoch — wie auch schon vorher — viel HBr entwich. Da das Erwärmen die gewünschte Wirkung nicht hervorbrachte, so liess man die Mischung abermals einen Tag lang stehen, entfernte hierauf durch einen Luftstrom den Schwefelkohlenstoff und erhielt nach der üblichen Reinigung ein Bromür, welches 76.1 pCt. Brom enthielt statt der nach der Formel $C_6H_{10}Br_4$ berechneten 79.6 pCt. Um die Aufnahme von Brom zu vervollständigen, versetzte ich das Bromür abermals mit einigen Gramm Brom und liess die Mischung 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; bei jedesmaligem Oeffnen des Gefässes entwich Bromwasserstoff. Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser u. s. w. wurden 77.3 pCt. Brom gefunden. Die so dargestellte Flüssigkeit ist demnach höchst wahrscheinlich ein Gemenge gleicher Moleküle $C_6H_{10}Br_4$ und $C_6H_9Br_3$, welche Mischung 77.46 pCt. Brom verlangen würde. Ausser dem Bromgehalt spricht die beträchtliche Bromwasserstoffentwickelung, welche während der Darstellung beobachtet wurde, dafür.

Das Bromür ist eine gelbliche, schwere, ölige Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch; es besitzt bei 0° ein spec. Gewicht von 2.1625. Auf — 15° abgekühlt wird es syrupartig zähe, ohne jedoch zu erstarren; bei langsamem Erwärmen im Oelbade fing es bei 160° an, sich unter Bräunung und Entwickelung saurer Dämpfe zu zersetzen. Ich glaubte diese Eigenschaften anführen zu sollen, obgleich sie nicht an einer reinen Verbindung beobachtet wurden, weil sie bei der Vergleichung des Mannithexoylens mit isomeren Verbindungen von Nutzen sein können.

---

261. Max Conrad: Beiträge zur Synthese phenylisirter Fettsäuren

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Erhitzen von Natriumpropionat, Propionsäureanhydrid und Benzaldehyd hat Perkin[1]) eine Phenylcrotonsäure dargestellt, welche nach den bisherigen Angaben in ihren Eigenschaften vollständig übereinstimmt mit der Säure, welche ich in Gemeinschaft mit W. R. Hodg-

[1]) Ch. Soc. J. 172, 391.

kinson bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat gewonnen habe. Da die Frage nach der Constitution dieser und verschiedener anderer Homologen der Zimmtsäure bisher noch keine experimentelle Beantwortung gefunden hat, so habe ich mir vorgenommen, in dieser Richtung einige Versuche anzustellen und hoffe, durch ein eingehenderes Studium der phenylisirten Fettsäuren auch zum Ziele zu gelangen. Um mir die Bearbeitung dieses Themas für einige Zeit zu sichern, erlaube ich mir die bisher gefundenen Thatsachen kurz mitzutheilen, ohne dieselben vorläufig in engeren Zusammenhang mit einander zu bringen oder die Discussion über die Zusammensetzung der Phenylcrotonsäure zu eröffnen.

Es lag mir daran, zunächst die Benzylmethylessigsäure zu erhalten. Hierfür benutzte ich als Ausgangsmaterial den für die Synthese einfach- und zweifachsubstituirter Essigsäuren sehr geeigneten Acetessigester.

Den Benzylacetessigester, der bereits von L. Ehrlich[1]) beschrieben wurde, erhielt ich nach der von mir und L. Limpach angegebenen Methode[2]) aus Acetessigester, Natriumäthylat und Benzylchlorür in beinahe theoretischer Menge. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die entgegen den Angaben Ehrlich's unverändert destillirbar ist und bei 276° siedet.

Das spec. Gewicht desselben ist 1.036 bei 15.5° gegen Wasser von 16.5°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C_{13}	70.91	70.54
H_{16}	7.27	7.25
O_3	21.82	—

Wie alle übrigen einfach organisch-substituirten Acetessigester liess sich derselbe mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat in Natriumbenzylacetessigester überführen, der sich beim Erhitzen mit Jodmethyl nach zwei Stunden vollständig umsetzte zu Methylbenzylacetessigester

$$CH_3 . CO . C\begin{cases} CH_3 \\ C_7H_7 \\ COOC_2H_5 \end{cases} .$$

Derselbe ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende, bei 287° siedende Flüssigkeit. Das spec. Gewicht ist 1.046 bei 23° gegen Wasser von 17.5°.

	Berechnet	Gefunden
C_{14}	71.79	71.77
H_{18}	7.70	7.50
O_3	20.51	—

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 11.
[2]) Ibidem 192, 153.

Um daraus die Methylbenzylessigsäure zu erhalten, wurde der Ester mit höchst concentrirter, wässeriger Kalilauge sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das Verseifungsprodukt nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und von dem in ganz geringer Menge entstandenen Keton und etwa noch unverändertem Ester durch Ausschütteln mit Aether befreit. Als die wässerige, alkalische Schicht mit Schwefelsäure angesäuert wurde, schied sich die gebildete Methylbenzylessigsäure aus und wird durch Ausschütteln mit Aether daraus vollständig entfernt. Nachdem der Aether verdunstet war, wurde der Rückstand destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 265—285° über. Die so erhaltenen Säuren, deren Siedepunkt bei 275° liegt, erstarrte alsbald zu schönen, glänzenden Krystallwarzen, die bei 34° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	73.17	73.61
H_{12}	7.32	7.14
O_2	19.51	—

Das Silbersalz stellte ich dar, indem die freie Säure mit Natriumcarbonat neutralisirt und eingedampft wurde. Von dem überschüssigen Natriumcarbonat wurde das Salz durch Lösen in heissem Alkohol getrennt. Die neutrale wässerige Salzlösung wurde mit Silbernitrat gefällt.

Der krystallinische Niederschlag ist in viel kochendem Wasser löslich

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	44.28	44.09
H_{11}	4.06	4.32
O_2	11.81	—
Ag	39.85	39.64.

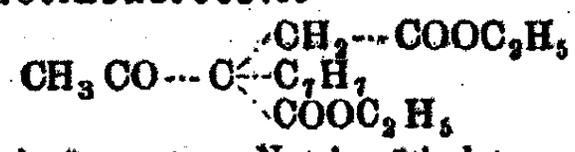
Das Natriumsalz giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium keinen Niederschlag, wohl aber mit Zink- und Kupfersalzlösungen.

Methylbenzylessigsäurebenzylester oder Methylhydrocinnameïn wurde durch zehnstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von methylbenzylessigsaurem Kalium und Benzylchlorür erhalten. Derselbe ist eine farblose, bei 53° siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.

Aethylbenzylacetessigester wurde aus Natriumbenzylacetessigester und Jodäthyl erhalten. Derselbe ist eine farblose, bei 295 bis 298° siedende Flüssigkeit.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	72.58	72.25
H_{20}	8.06	8.45
O_3	19.36	—
	100.00	

Benzylacetsuccinsäureester



wurde aus Acetsuccinsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorür dargestellt. Derselbe siedet unzersetzt bei 310° und besitzt das spec. Gewicht 1.088 bei 15° gegen Wasser von 16.5°.

	Berechnet	Gefunden
C_{17}	66.67	66.75
H_{22}	7.19	7.17
O_5	26.14	—

Wahrscheinlich werden alle diese Benzylverbindungen die den Aethylacetessigestern analogen Zersetzungserscheinungen zeigen.

Würzburg, Chem. Univers.-Laboratorium.

---

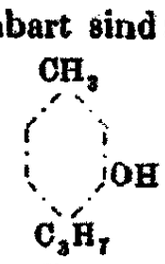
262. Oscar Jacobsen: Ueber die Isooxycuminsäure aus Carvacrol.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

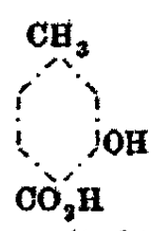
(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich bereits erwähnt[1]), dass aus Thymol, ebenso wie aus Paraxylenol, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zunächst die bei 177° schmelzende Oxytoluylsäure (Metahomosalicylsäure), aus dieser durch weitere Oxydation Oxyterephtalsäure gebildet wird, dass hingegen die Reaction bei dem Carvacrol zwar schliesslich ebenfalls zur Oxyterephtalsäure, in der ersten Phase aber zu einer Isooxycuminsäure führt.

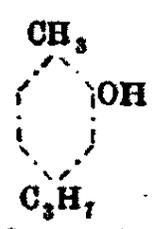
Es scheinen also bei der Kalischmelzung derartiger Phenole ganz allgemein und unabhängig von der Länge der Alkylseitenketten diejenigen der letzteren zuerst der Oxydation zu verfallen, welche dem Hydroxyl benachbart sind:



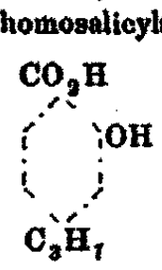
Thymol



Metahomosalicylsäure[2])



Carvacrol



Isooxycuminsäure

---

[1]) Diese Berichte XI, 578.

[2]) Mit Bezug auf eine Bemerkung von Tiemann und Schotten (diese Berichte XI, 781) möchte ich hier erwähnen, dass ich auf die Darstellung von Methyl

Bei der Darstellung des zu den betreffenden Versuchen dienenden Carvacrols habe ich auf völlige Reinheit der Materialien grosses Gewicht gelegt, und da die Eigenschaften der von mir erhaltenen Durchgangsprodukte in mancher Hinsicht von älteren Angaben abweichen, glaube ich dieselben vor Beschreibung der Oxysäure hier kurz zusammenstellen zu sollen.

Als Ausgangsmaterial diente käufliches, schon ziemlich reines Campher-Cymol. Dasselbe wurde wiederholt mit kleinen Mengen Schwefelsäure geschüttelt und der darauf nach der Fractionirung bei 173—176° übergehende Antheil in Sulfonsäure verwandelt.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Cymol erst beim Erhitzen gelöst, — sehr leicht bei 90—100°. Durch Zusatz grösserer Mengen rauchender Schwefelsäure kann man die Lösung selbst unter 0° bewirken.

In beiden Fällen entsteht nur eine, und zwar dieselbe Sulfonsäure.

Auf Zusatz einer geeigneten Menge Wasser zu der schwefelsäurehaltigen Lösung entstehen zwei Schichten. Die obere ist eine concentrirte, schwefelsäurehaltige Lösung der Sulfonsäure, die untere, ganz farblose, besteht aus verdünnter Schwefelsäure, der kaum eine Spur von Sulfonsäure beigemengt ist.

Die obere Schicht kann lange flüssig bleiben, erstarrt aber beim Abkühlen oder auf Zusatz eines fertigen Krystalls fast vollständig zu einer blättrigen Krystallmasse wässriger Sulfonsäure.

In dieser Schwerlöslichkeit der Sulfonsäure in verdünnter Schwefelsäure, die hier noch mehr als bei den homologen hervortritt, findet eine auffallende Angabe von Gerhardt und Cahours ihre späte Erklärung. Diese reinigten Cymol dadurch, dass sie es in Schwefelsäure lösten und „durch Wasser wieder abschieden".

Das Abgeschiedene war nicht Cymol, sondern Cymolsulfonsäure, durch deren Destillation aber natürlich wieder Cymol erhalten wurde.

Auch von ätherhaltigem Wasser wird die an und für sich sehr leicht lösliche Cymolsulfonsäure nur wenig gelöst. Wird eine mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung der letzteren mit Aether geschüttelt, so bilden sich, ähnlich wie bei der Behandlung von Gerbsäure mit Aether und Wasser, drei Schichten. Die zwischen der verdünnten Schwefelsäure und der Aetherschicht befindliche ist eine ätherhaltige concentrirte wässrige Lösung der Sulfonsäure.

Die Cymolschwefelsäure — $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{C_3}H_7.\overset{2}{SO_3}H + 2H_2O$ — bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus ver-

und Carboxyl in der Metahomosalicylsäure nicht allein aus deren weiterer Oxydation zu Oxyterephtalsäure, sondern auch aus ihrer Entstehung aus Paraxylenol (und aus Thymol) geschlossen habe. Beide Vorgänge zusammenhaltend, wird man an eine Atomumlagerung nicht denken können.

dünnter Schwefelsäure grosse, meist tafelförmig ausgebildete, farblose Krystalle.

In ihrem Krystallwassergehalt ($2 H_2O$) stimmt sie überein mit allen homologen, die ich bisher untersucht habe.

Cymolschwefelsaures Barium — $(C_{10}H_{13} . SO_3)_2 Ba + 3 H_2O$ — krystallisirt gut in länglichen, an beiden Enden dachförmig zugespitzten Blättern, die sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter lösen und bei vollständiger Reinheit leicht von 1—2 Cm. Länge erhalten werden können.

2.3880 Gr. des Salzes verloren bei 130° 0.2100 Gr. Wasser, = 8.79 pCt. Das Salz war dann völlig wasserfrei. Die obige Formel verlangt 8.75 pCt. Wasser.

Ein zweites Bariumsalz habe ich trotz mancher Abänderung der Krystallisationsbedingungen nie erhalten.

Cymolschwefelsaures Natrium — $C_{10}H_{13}.SO_3Na + 5H_2O$ — ist leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in sehr grossen, rhombischen Blättern, die in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch verwittern und bei 100° alles Krystallwasser verlieren.

2.2352 Gr. des sorgfältig zwischen Fliesspapier gepressten Salzes verloren 0.6390 Gr. Wasser, = 28.59 pCt. Die Formel mit $5 H_2O$ verlangt 27.61 pCt.

Das reine Cymol, welches aus dem umkrystallisirten Natriumsalz durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden wurde, siedete bei 175—175.5° (Barometerstand 763 Mm.). Das spec. Gewicht fand ich bei 0° = 0.87180, bei 10° = 0.86035, den Brechungsindex für D bei 10° = 1.4915.

Das Cymol erwies sich gegen polarisirtes Licht vollständig inactiv. (Auch das nicht aus Sulfonsäure abgeschiedene).

Zur Darstellung des Carvacrols wurde das reine cymolschwefelsaure Natrium mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen, die mit Salzsäure übersättigte Lösung der fast farblosen Schmelze mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung des Carvacrols durch wiederholtes Schütteln mit Sodalösung die kleine Menge der durch Oxydation entstandenen Säuren entfernt.

Das Carvacrol war eine farblose Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichen, nur in der Hitze stechenden Geruch. Seinen Siedepunkt fand ich (ganz wie Kekulé und Fleischer) bei 237° (Barometerstand 758 Mm. Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Spec. Gewicht = 0.98558 bei 15° (gegen Wasser von gleicher Temperatur). Brechungsindex für D bei 10° = 1.5252.

Auf — 20° abgekühlt wird das reine Carvacrol anfangs sehr dickflüssig und erstarrt bald darauf zu einer aus langen, feinen Nadeln

bestehenden Krystallmasse. Bei — 7° blieb die einmal erstarrte Substanz noch fest, bei — 3° trat sehr langsam, bei 0° rasch Verflüssigung ein. Der Schmelzpunkt des Carvacrols wird also nahe bei 0° liegen.

Mit Eisenchlorid giebt Carvacrol keine Färbung.

Durch anhaltendes mässiges Erhitzen mit Kaliumhydroxyl wurde aus diesem Carvacrol die Säure hergestellt, die ich, ohne vorläufig über die Constitution der darin enthaltenen Propylgruppe eine Meinung auszusprechen, als Isooxycuminsäure bezeichnen will.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen, womit sie sich leicht verflüchtigt, liess sich die Säure leicht rein gewinnen.

Aus den warmen verdünnten Lösungen ihrer Salze wird sie auf Salzsäurezusatz in wasserfreien, flachen Nadeln oder kurzen Blättchen ausgeschieden, die auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden Decke zusammentrocknen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 93°.

Bei der Analyse gaben 0.2486 Gr. der geschmolzenen Säure 0.6072 Gr. CO_2 und 0.1558 Gr. H_2O, entsprechend 66.61 pCt. Kohlenstoff und 6.96 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ verlangt 66.66 pCt. C und 6.66 pCt. H).

In kaltem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, in heissem erheblich reichlicher. Trotz ihrer grossen Verdünnung giebt die kalte wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine sehr intensive roth-violette Färbung.

In Alkohol, Aether und Chloroform löst sich die Säure sehr leicht.

Ihr Bariumsalz krystallisirt gut in kleinen, rhombischen Tafeln oder in harten, kurzen Prismen. In der Kälte ist es ziemlich schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser; die grösseren Krystalle schliessen aber leicht Mutterlauge ein und werden dann beim Trocknen in kleine, rhombische Tafeln zerklüftet, ohne ganz auseinander zu fallen.

Das Calciumsalz ist ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung ohne Krystallwasser in grossen, sternförmigen Gruppen seideglänzender, dicht strahlig verwachsener Nadeln.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich, aber gut krystallisirbar.

Seine concentrirte Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag, der sich in viel Wasser mit schön rothvioletter Farbe löst.

Eisenoxydulsalze geben keine Fällung oder Färbung. Magnesiumsalze werden ebenfalls nicht gefällt. Zinksalze geben einen weissen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist und sich beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung in hübschen, sternförmig gruppirten

Krystallblättchen ausscheidet. In ähnlicher Weise erhält man das Cadmium- und das Silbersalz in deutlichen Krystallblättchen.

Die durch Quecksilberchlorid entstehende weisse Fällung ist amorph, in viel Wasser, namentlich in der Hitze, ebenfalls löslich. Mangansalze geben nur bei grosser Concentration der Lösungen einen Niederschlag, der sich in der Hitze leicht löst und beim Erkalten grosse, blättrige Krystalle bildet. Kupfersalze bewirken eine flockige, apfelgrüne, in viel Wasser lösliche Fällung. Beim Kochen der Lösung scheidet sich ein basisches Salz aus.

Beim Erhitzen der Isooxycuminsäure tritt zwischen 235 und 238° die Erscheinung des Siedens ein; die Säure zersetzt sich aber dabei zum grossen Theil in Kohlensäure und das entsprechende Phenol.

Von gewöhnlicher concentrirter Salzsäure wird die Säure bei 170—175° noch nicht angegriffen, leicht aber bei 190°.

Das dabei entstehende Metapropylhydroxylbenzol bildet zunächst eine farblose Flüssigkeit. Seinen Siedepunkt fand ich bei 228° (Quecksilberfaden ganz in Dampf).

In Wasser ist es nur spurweise löslich. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid sehr schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch dies Reagens grün gefärbt. Bei starker Abkühlung erstarrte das Phenol zu einer langfasrig krystallinischen Masse. Dieselbe wurde auf einer porösen Thonplatte ausgesogen und noch einmal umgeschmolzen, worauf der Schmelzpunkt der Krystalle bei + 26° gefunden wurde.

Durch Bromirung des Phenols erhielt ich nur flüssige Produkte.

Beim Lösen in Schwefelsäure scheint nur eine Sulfonsäure zu entstehen.

Das Bariumsalz derselben scheidet sich aus der concentrirten Lösung in undeutlich krystallinischen, harten Krusten aus; das Natriumsalz krystallisirt sehr schön in grossen Blättern.

Eisenchlorid färbt die Lösungen dieser Salze violettroth.

---

263. E. Weinberg: Ueber eine gebromte α-Metaxylolsulfonsäure.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 7. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu einem Monobromderivat der 1, 3, 4 Metaxylolsulfonsäure zu gelangen, wurde zunächst die Bromirung einer kalten, concentrirten wässrigen Lösung der krystallisirten Sulfonsäure selbst versucht. Die Einwirkung des Broms verlief aber hierbei nicht in der gewünschten Weise. Es wurde Schwefelsäure gebildet und Tribromxylol ausgeschieden, neben welchem nur sehr wenig Monobromsulfonsäure entstand.

Etwas günstiger gestaltete sich das Resultat bei Anwendung einer Lösung von dem sulfonsauren Natriumsalz, aber auch hier entstanden noch in sehr erheblicher Menge Bromsubstitutionsprodukte des Xylols selber, namentlich Dibromxylol.

Als dagegen eine verdünnte Lösung des α-metaxylolsulfonsauren Bariums in der Kälte allmälig mit der entsprechenden Menge Brom versetzt wurde, war die Menge des nach einiger Zeit sich ausscheidenden Niederschlags (von schwefelsaurem Barium, Mono- und Dibromxylol) verhältnissmässig gering, und die filtrirte Lösung lieferte nach dem Eindampfen ein bromirtes Bariumsalz.

Dieses Monobrom-α-metaxylolsulfonsaures Baryum — $(C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet zarte, schuppenförmige Krystalle und ist in Wasser viel weniger leicht löslich, als das entsprechende nicht bromirte Salz.

Bei der Analyse wurden 23.28 pCt. Brom und 19.93 pCt. Barium gefunden. (Die Formel verlangt 23.43 und 20.06 pCt.)

Das Natriumsalz — $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3Na + H_2O$ ist leicht löslich und krystallisirt in warzenförmig gruppirten, kleinen Nadeln.

Das Ammoniaksalz bildet büschelförmig vereinigte, seidenglänzende, lange Nadeln, die ebenfalls leicht löslich sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Das Zinksalz — $(C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3)_2Zn + 9H_2O$ — krystallisirt sehr gut in langen, rhombischen Prismen.

Das Kupfersalz $(C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3)_2Cu + 7H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen, grünlich weissen Schuppen.

Aus dem entwässerten Natriumsalz wurde durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid, Ausziehen mit Aether u. s. w. das

Säurechlorid — $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_2Cl$ dargestellt. Dasselbe krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, wasserhellen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 61°. In Wasser ist das Chlorid nicht, in Alkohol ziemlich wenig löslich.

Das Monobrom-α-Metaxylolsulfamid — $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_2.NH_2$ — durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, derben, rhombischen Prismen, welche bei 194° schmelzen. In Aether ist es leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich. Aus der heissen, wässrigen Lösung wird es beim Erkalten als krystallinisches Pulver ausgeschieden.

Als zweiter Weg zur Gewinnung einer Monobromsulfonsäure des Metaxylols wurde nun die Behandlung des Monobrom-Metaxylols mit Schwefelsäure gewählt.

Das Monobromxylol (bei 205 — 208° siedend) löste sich in kalter, rauchender Schwefelsäure leicht auf. Die mit einer geeigneten Menge Wasser versetzte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei der wasserhaltigen Sulfonsäure.

Die Mutterlauge wurde abgepresst und die Sulfonsäure wiederholt aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt. Sie bildete dann farblose Blättchen, oder, aus verdünnterer Lösung abgeschieden, lange, flache Prismen. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkohol, viel weniger in absolutem Alkohol. Verdünnte Schwefelsäure löst sie noch erheblich weniger, als die nicht bromirte α-Metaxylolsulfosäure.

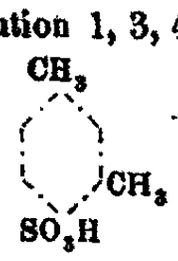
Die Analyse führte zu der Formel:

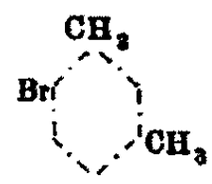
$$C_6 H_2 Br (CH_3)_2 . SO_3 H + 2 H_2 O.$$

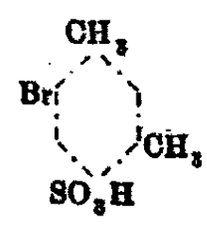
Von dieser Säure wurden sämmtliche Derivate hergestellt, welche oben als aus der auf dem ersten Wege erhaltenen Monobromsulfonsäure entstanden beschrieben sind. Sie erwiesen sich mit diesen durchaus identisch.

Es entsteht also durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrommetaxylol (1, 3, 4) dieselbe Sulfonsäure, welche durch Bromirung der α-Metaxylolsulfonsäure (1, 3, 4) erhalten werden kann.

Damit ist für diese Monobromsulfonsäure des Metaxylols die Constitution 1, 3, 4, 6 bewiesen.







---

264. Th. Diehl und V. Merz: Ueber das Bibromnaphtochinon und die Bromnaphtalinsäure.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laborat. Zürich.]

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hat Laurent durch Erhitzen des Chlornaphtalinbichlorürs mit Salpetersäure das Bichlornaphtochinon (sein Chloroxynaphtylchlorür) und aus diesem durch Kalilauge das Chloroxynaphtochinon, gewöhnlich Chlornaphtalinsäure geheissen, dargestellt.

Diese Säure diente eine Zeit lang als Farbstoff und wurde auch von E. und P. Depouilly[1]) nach einer aus dem Laurent'schen Verfahren hervorgegangenen Methode im Grossen gewonnen.

Graebe[2]) zeigte, dass das Dichlornaphtochinon beim Erhitzen des Naphtalingelb mit Kaliumchlorat und mässig verdünnter Salzsäure sehr reichlich entsteht. Noch bessere Ergebnisse und zwar c. p. liefert, wie Wichelhaus und Darmstädter[3]) gefunden haben, das α-Naphtol selbst.

---

[1]) Ann. Chem Pharm. 187, 368.
[2]) Ibid. 149, 13.
[3]) Ibid. 152, 301.

Die dem Dichlornaphtochinon und Chloroxynaphtochinon entsprechenden Bromchinone sind noch unbekannt. Versuche um diese Substanzen waren nicht ohne Interesse — namentlich auch wegen der Aussicht auf ein eventuell weiterhin erhältliches und mit dem bekannten sogenannten Naphtazarin vermuthlich isomeres Dioxynaphtochinon.

Wir gehen zu unseren Versuchen über.

Bibromnaphtochinon $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O_2\\Br_2\end{matrix}\right.$.

Diese Substanz lässt sich in ähnlicher Weise erhalten wie aus dem Phenol das Bromanil

Es wird α-Naphtol mit der doppelten Jodmenge sowie mit vielem Wasser gemischt und nun langsam das 7fache Gewicht an Brom zugesetzt. In der Kälte ist die Einwirkung nur gering, wesshalb am Rückflusskühler erhitzt wurde. Nach einigen Stunden war ungeachtet des noch vorhandenen freien Broms alle Reaction vorüber, und hatte sich eine dunkle, in der Hitze zähe harzige, kalt dagegen harte und spröde Masse gebildet. Dieselbe wurde mit vielem Weingeist oder auch Eisessig anhaltend ausgekocht, wobei der grössere Theil unter rothbrauner Farbe in Lösung ging; zurück blieb ein indifferentes rothbraunes Harz. Das heisse Filtrat secernirte beim Erkalten krystallinische orangefarbene bis bräunliche, körnige Bildungen seltener Flocken, während die erkaltete Mutterlauge nur noch wenig feste Substanz zurückhielt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden die körnigen Bildungen immer heller und schliesslich hellgelb mit einem schwachen Stich ins Röthliche. Denselben Farbenwechsel zeigten auch die auf einander folgenden Mutterlaugen.

Wie die Analyse ergab, war reines Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$, erhalten worden.

Wir heben noch hervor, dass bei der Darstellung des Bibromnaphtochinons mit dem Brom nicht gespart werden darf; fehlte der Ueberschuss, so erhielt man schliesslich nach einer sonst gleichen Serie von Erscheinungen nicht die reine Bibromverbindung, sondern eine Mischung von einfach und zweifach gebromtem Chinon.

Das Bibromnaphtochinon schiesst aus seinen heissen Lösungen in kleinen Körnern an, welche gehäuft oder krustenartig vereinigt sind und aus haarfeinen Nädelchen bestehen. In Wasser löst sich die Bibromverbindung blos spurweise und auch in Benzol, Aether, kaltem Weingeist oder Eisessig nur spärlich auf. Eine bei 13° gesättigte Lösung zeigte das Verhältniss: 1 Thl. feste Substanz auf 102 Thl. des 98 procentigen Alkohols. Siedender Weingeist ebenso Eisessig nehmen das Bibromchinon reichlich auf.

Vorsichtig erhitzt, sublimirte das Chinon doch nicht ohne merkliche Verkohlung in schönen gelben Nädelchen, welche so und auch nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist (wiederum gelbe Nädelchen

ohne irgend welchen Stich ins Röthliche) bei 15.15° schmolzen. Durch blosses Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt nie ganz so hoch zu bringen. Beobachtetes Maximum 149.5°.

Noch sei erwähnt, dass wir das Bibromnaphtochinon auch aus dem Dinitronaphtol haben darstellen können und zwar nach demselben Verfahren wie aus dem Naphtol selbst. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen gegen 50 pCt. von der theoretischen Menge.

Von warmer Natronlauge oder auch nur siedender Sodalösung wird das am besten gepulverte Bibromchinon unter schön rother Färbung gelöst, indem Bromoxynaphtochinon also:

$$\text{Bromnaphtalinsäure } C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}Br\\O_2\\OH\end{matrix}\right.$$

entsteht.

Man filtrirt eventuell von einem kleinen Rückstande ab, setzt zum Filtrat überschüssige Salzsäure, wobei voluminöse, gelbe Flocken ausfallen, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und dabei in Schuppen oder Nädelchen erhalten wurden.

Wird übrigens Bibromnaphtochinon mit concentrirter weingeistiger Kalilauge erwärmt, so krystallisirt massenhaft ein schön rothes Salz heraus und dieses lieferte mit Salzsäure versetzt u. s. w. die eben vorhin erwähnten Schuppen.

Ihre Analyse bewies das Vorliegen einer Bromnaphtalinsäure, $C_{10}H_5BrO_3$.

Vortheilhaft kann ferner die Bromnaphtalinsäure auch aus der relativ leicht zugänglichen Naphtalinsäure erlangt werden. Man löst diese Säure in Eisessig, lässt ihr etwa 1½faches Gewicht an Brom zufliessen und erhitzt nun, da in der Kälte nur schwache Einwirkung stattfindet, 5—6 Stunden lang am Rückflusskühler, bez. so lange als noch Bromwasserstoff entweicht. Durch hinzugenommenes Jod wird die Reaktion beschleunigt, das Ergebniss aber nicht geändert. Beim Erkalten schiessen dunkle, gelbe, harte Schuppen an, welche abgewaschen, in Natronlauge gelöst, durch Salzsäure wieder niedergeschlagen und schliesslich wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt wurden. Sie waren nunmehr reine Bromnaphtalinsäure.

Ausbeute an reiner Säure circa 90 pCt. von der theor. Menge.

Die Bromnaphtalinsäure krystallisirt aus heisser weingeistiger Lösung in compacten, nahezu goldgelben Schuppen, aus heissem wässerigen Weingeist in buschartig vereinigten Zweigen, die wiederum aus verzweigten Nädelchen bestehen; mitunter entstehen auch an die Krystallisationen des Salmiaks erinnernde Bildungen. Von Wasser wird die Bromnaphtalinsäure selbst in der Hitze blos spurweise gelöst; Lösung gelblich. Auch Benzol und Aether wirken nur wenig lösend.

Doch lieferte die ätherische mit etwas Ligroïn versetzte Lösung beim freiwilligen Abdunsten gerade besonders schöne Krystalle, dicke, dunkle und lebhaft glänzende Schuppen, welche nesterweise bei einander sitzen. In heissem Weingeist löst sich die Bromnaphtalinsäure reichlich und zwar bei wachsender Menge mit successiv gelber, rothgelber bis rother Farbe auf. Die Säure schmilzt bei 196.5° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen nicht ohne bedeutende Verkohlung in schön goldgelben Spiessen. Schmelzpunkt wie oben.

Von den Hydraten sowie Carbonaten der Alkalimetalle und von Ammoniakflüssigkeit wird die gebromte Naphtalinsäure leicht mit blutrother Farbe aufgenommen; überschüssige Mineralsäuren scheiden sie in voluminösen gelben Flocken wieder ab.

Die Salze der Bromnaphtalinsäure sind durchweg schön gefärbt und der Mehrzahl nach wenig löslich.

Kaliumsalz, $C_{10}H_4BrO_3K + 4H_2O$, bildet aus kleinen dunkelrothen Nadeln bestehende Warzen. Ist sehr leicht löslich.

Dasselbe gilt von der ungefähr gleich aussehenden Ammoniumverbindung.

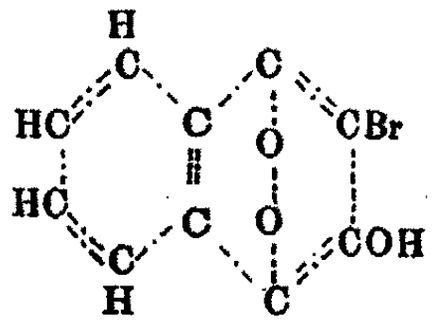
Bariumsalz $(C_{10}H_4BrO_3)_2Ba$. Anhydrisch. Wird beim Vermischen der kalten Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium orangefarben in krystallinischen Flocken abgeschieden, in der Hitze entsteht ein Haufwerk aus verfilzten, feinen, indessen doch deutlichen Nädeln. Die Bariumverbindung erfordert 1464 Thl. Wasser von 13° zur Lösung und wird auch von siedendem Wasser nur spärlich aufgenommen.

Silbersalz, $C_{10}H_4BrO_3Ag$. Kirschrother, in der Hitze körnig-krystallinischer, sonst fein flockiger Niederschlag.

Thonerdesalze werden durch Lösungen des Bromnaphtalinsäure-Kaliums orangefarben, Ferrisalze braunroth, Bleisalze ziegelroth, Mercuriverbindungen intensiv orangefarben, Cuprisalze roth gefällt.

Dampft man Bromnaphtalinsäure mit verdünnter Salpersäure auf dem Wasserbade ein, so entsteht viel Phtalsäure, welche sublimirt die charakteristischen Nadeln des Anhydrids (Schm. 128°) lieferte und weiterhin durch die Fluorescein-Reaction identificirt wurde.

Hiernach ist die Bromnaphtalinsäure analog constituirt wie die Chlornaphtalinsäure, enthält somit die negativen Gruppen in derselben Abtheilung des Naphtalinskeletts:



Versuche die Bromnaphtalinsäure direct aus Diamidonaphtol im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_{10}H_5(N_2H)OH + 2H_2O + Br_2 = C_{10}H_4Br.O_2.OH + HBr + 2NH_3$$

zu erhalten, ergeben als Hauptprodukt in vielem siedenden Wasser lösliche nahezu farblose Schuppen (Schmelzp. 175°), deren Analyse am ehesten zur Formel, $C_{10}H_6Br_2O_3$, stimmt. Ausserdem war noch eine stickstoffhaltige wie Anthraketon aussehende Substanz entstanden. Näheres hierüber später.

Die Bromirung der Naphtalinsäure in heissem Eisessig geht bei selbst überschüssigem und stark jodhaltigem Brom doch nicht hinaus über die Monobromsäure. Diese kann zwar unter solchen Verhältnissen fast isometrische Gestalten annehmen, indessen eine neue Substanz, wie zu vermuthen war, liegt doch nicht vor, und lieferte das übliche Reinigungsverfahren zuletzt ausschliesslich das schon bekannte Monobromprodukt.

Ist auch Bromaluminium zugegen, so wird die Bromnaphtalinsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von noch intacter Säure gespalten, wobei einerseits mit Wasserdämpfen leicht flüchtige und kampferähnlich riechende, andererseits erst oberhalb 210° schmelzende Substanzen sich bilden. Wir sind diesen Reactionsverhältnissen nicht weiter gefolgt.

Variirte Versuche, um aus dem Bromoxynaphtochinon das Dioxynaphtochinon zu erhalten, haben — analog den Versuchen von Liebermann[1]) mit Chlornaphtalinsäure — nicht zum Ziel geführt. Die Schmelzen mit Aetzkali und Aetznatron ergaben unter keinen Umständen ein greifbares homogenes Produkt. Barytwasser wirkt auf die Bromnaphtalinsäure bei 130° noch nicht, bei 160—170° sehr langsam ein; gegen 200—210° war viel Brombarium und ein grauer Bariumlack entstanden, welcher Spuren eines in Ammoniak mit schön blauvioletter Farbe löslichen Körpers lieferte. Der grösste Theil an derartiger Substanz war offenbar weiter verändert worden und zwar unter Bildung wenig erquicklicher Produkte; auch scheint die Reactionsmasse, nach einem geringen Bromgehalt zu urtheilen, noch etwas unveränderte Bromnaphtalinsäure enthalten zu haben.

Bei Versuchen mit Kaliumacetat und Eisessig hielt die organische Substanz selbst um 250° kleine Mengen von Brom zurück und hatten gleichfalls auch hier tiefer greifende Zersetzungen stattgefunden.

Die Darstellung von Dioxynaphtochinon dürfte, wenn überhaupt möglich, doch nur bei Arbeiten in grösserem Massstabe gelingen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 334.

Dagegen lässt sich das hier erwartete Dioxychinon, wie wir demnächst mittheilen werden, aus der von uns dargestellten Nitro- bez. Amidonaphtalinsäure erhalten.

---

265. Eduard Lippmann u. Vortmann: Ueber eine Verbindung von Kobaltchlorür mit Anilin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schiff hat bereits vor längerer Zeit Verbindungen vor Chlorzink, Chlorzinn, Chlorquecksilber u. s. w. mit Anilin dargestellt. Eine solche mit Kobaltchlorür hat er nicht erhalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kobaltchlorür, welche bekanntlich blaue Farbe zeigt, mit Anilin, so entsteht nach kurzer Zeit ein blassrother Niederschlag, der wie unsere Analysen, (Kobalt, Chlor und Alkoholbestimmung) zeigen, als eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$2\,C_6\,H_7\,N + Co\,Cl_2 + 2\,C_2\,H_6\,O$$

anzusehen ist. Der Alkohol vertritt hier das Krystallwasser.

Das rothe Salz verliert bereits an der Luft theilweise seinen Alkoholgehalt, vollständig bei 100° C., hierbei wechselt es seine Farbe, wird blau und zeigt dann die Zusammensetzung

$$2\,C_6\,H_7\,N + Co\,Cl_2.$$

Dasselbe Salz in blauen, stark glänzenden Nadeln wird durch Erhitzen von wasserfreiem Kobaltchlorür mit Anilin und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhalten.

Eine weitere eingehendere Untersuchung wird vorbehalten, ebenso sollen auch ähnliche Kobaltverbindungen mit anderen Theerbasen dargestellt werden.

Wien, den 8. Mai 1878, Laboratorium der Handelsakademie.

---

266. H. Fudakowski: Zur Charakteristik der beiden näheren Milchzucker-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einiger Unterbrechung habe ich die Untersuchung der beiden die Galactose bildenden Zuckerarten zu einem Abschluss gebracht, dabei aber auch einige nahe gelegene physiologische Fragen berücksichtigt. Ein näheres Studium dieser Körper war erwünscht, für die Möglichkeit einer Unterscheidung sowohl der Zuckerarten, die die Glycoside liefern als auch derjenigen, die wir im thierischen Organismus antreffen. Hiermit erlaube ich mir in Kürze die gesammten gewonnenen Resultate mitzutheilen.

Die Krystallform und der Krystallwassergehalt des vorläufig als β-Zucker von mir bezeichneten Körpers — den ich weiterhin der leichteren Verständigung wegen Lactoglucose nennen will — sowie die aus demselben dargestellte Gluconsäure, liessen ihn schon für Glucose erkennen [1]). Die genannte Säure habe ich mittelst Salpetersäure in Weinsäure übergeführt, deren Identität durch ihr Kalium- und Calciumsalz festgestellt wurde.

Als Zwischenprodukt liess sich aus dem genannten Zucker, nach dem Verfahren von Heintz, Zuckersäure darstellen. Ihr bei 100° nicht an Gewicht verlierendes Kaliumsalz wurde der Analyse unterworfen:

0.3909 Gr. Substanz gaben 0.1363 Gr. schwefelsaures Kalium.

	Berechnet für $C_6H_9KO_8$	Gefunden
K	15.76	15.65.

Der zweite Zucker, den die aus ihm darstellbare Schleimsäure als eigentliche Galactose kennzeichnet, krystallisirt langsam aus einer siedend gesättigten Lösung in 98procentigem Alkohol, in Körnern von strahlenförmig gruppirten Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. 1 Thl. Galactose löst sich bei 20° in 167 Thle. 85procentigem Alkohol auf.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte beider aus 85procentigem Alkohol umkrystallisirter Zucker ergab folgende Unterschiede. Die lufttrockene Lactoglucose schmilzt bei 70—71°, die bei 100° getrocknete dagegen bei 132—135°. Schmelzpunkt der lufttrocknen Galactose 118—120°, der bei 100° getrockneten dagegen aber 142—144°.

Ebenso wie der Schmelzpunkt, so entspricht auch das Reductionsvermögen der Lactoglucose vollkommen demjenigen des Traubenzuckers: 0.05 Gr. reducirten genau 10 Cc. der Fehling'schen Kupferlösung.

Hiernach reduciren also: 180 Thle. 1247 Thle. Kupfersulfat oder 1 Mol. auf 5 Mol. $CuSO_4 + 5H_2O$.

Demgemäss verhielt sich auch dieser Zucker mit einer alkalischen nach der Vorschrift von Knapp bereiteten Lösung von Cyanquecksilber [2]): 0.05 Gr. Zucker reducirten genau 20 Cc. der genannten Lösung, entsprechend 0.2 Gr. $Hg(CN)_2$.

Das Reductionsvermögen der Galactose erwies sich dagegen geringer: 0.061 Gr. reducirten genau 10 Cc. der Fehling'schen Kupferlösung.

Es reduciren also 180 Thle. 1022.13 Thle. Kupfersulfat oder 1 Mol. auf 4 Mol. $CuSO_4 + 5H_2O$. Damit übereinstimmend reducirten 0.061 Gr. Galactose genau 20 Cc. der Knapp'schen Lösung, entsprechend 0.2 Gr. $Hg(CN)_2$.

---

[1]) Diese Berichte IX, 42.
[2]) Annal. Chem. Pharm. CLIV, 252.

Es wurden die Acetylderivate beider Zucker dargestellt, um den aus meiner Galactose gewonnenen Körper mit dem von Schützenberger erhaltenen und untersuchten acetylirten Abkömmlingen der Glucose sowie des Milchzuckers zu vergleichen und die Atomigkeit der Galactose dadurch bestimmen zu können. Schützenberger hat nach dem von ihm vorgeschlagenen Verfahren Diacetylglucose, Triacetylglucose, Octacetylglucose, Tetracetylmilchzucker und den achtfach acetylirten Abkömmling dieses letzten Zuckers dargestellt. Die Zusammensetzung des vierfach acetylirten Milchzuckers und der achtfach acetylirten Produkte entsprach den Formeln

$C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$ und $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ [1]).

Ich habe Galactose mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (1 auf 6—8 Thle) während 24 Stunden auf 160° erhitzt. Aus der stark gefärbten Flüssigkeit liess sich durch Wasser ein pechartiger Niederschlag fällen, der bald fester wurde. Aus der zurückgebliebenen essigsauren Lösung habe ich kein anderes Produkt erhalten. Der Niederschlag wurde wiederholt in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt, durch Fällung und Waschen mit Wasser gereinigt. Die gummiartige, hellgelbe, bitter schmeckende, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Masse erweicht bei 62° und schmilzt bei 66—67°. Das aus der Lactoglucose auf demselben Wege erhaltene, vollkommen ähnliche Produkt erweicht dagegen bereits bei 47° und schmilzt bei 51°.

Das Acetylderivat der Galactose wurde der Analyse untetworfen. Die Acetylbestimmung habe ich nach der von H. Schiff angegebenen Methode ausgeführt. Das Acetylderivat wurde also durch längeres Kochen mit Magnesiumhydrat zersetzt und aus der Menge der als Magnesiumacetat in Lösung übergeführten und als Pyrophosphat bestimmten Magnesia, die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen ermittelt [2]). Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0.2555 Gr. Substanz gaben 0.4615 Gr. Kohlensäure und 0.1254 Gr. Wasser.

II. 1.056 Gr. Subst. gaben 0.760 Gr. pyrophosphorsaures Magnesium.

	Theorie		Versuch	
	$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$	$C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$		
C	49.55	49.23	49.26	—
H	5.60	5.64	5.45	—
C_2H_3O	50.73	55.12	—	55.76

Diese Ergebnisse der Analyse entsprechen somit der Pentacetylgalactose. Es bleibt noch übrig auf anderen Wegen die Uebereinstimmung dieser Befunde mit der von Fittig für die Galactose vorgeschlagenen Formel nachzuweisen [3]).

---

1) Annal. Chem. Pharm. CLX, 74.
2) Ebendaselbst CLIV, 10.
3) Ueber die Constitution der Kohlenhydrate, Tübingen 1871, S. 19.

Der in einer Lösung der Galactose in verdünntem Methylalkohol durch methylalkoholische Barytlösung erhaltene weisse, amorphe Niederschlag wurde im luftleeren Raume über gebranntem Kalk getrocknet. Er erwies sich der von Péligot analysirten [1]), auf ähnliche Weise erhaltenen Glucoseverbindung entsprechend zusammengesetzt.

0.3936 Gr. getrocknete Substanz gaben 0.2465 Gr. Bariumsulfat.

	Berechnet für $4(C_6H_{11}O_6)Ba_2.BaO$	Gefunden
Ba	35.96	36.82.

Es wird allgemein angenommen, dass das bisher als Galactose benannte Gemenge bei der Oxydation mit Salpetersäure doppelt so viel Schleimsäure als der Milchzucker liefert. Mit der von mir isolirten Galactose habe ich andere Resultate erhalten. Reiner und trockner Milchzucker gab beim Behandeln mit 2 Thle. Salpetersäure von 1.4 spec. Gew., 13.01 pCt. durch Fällung aus ihrem Natriumsalz gereinigte und bei 100° getrocknete Schleimsäure. Aus Galactose dagegen wurden bei derselben Behandlung 49.35 pCt. Schleimsäure gewonnen. Daraus könnte man folgern, dass die Galactose 26.36 pCt. des von mir gebrauchten Milchzuckers ausmacht.

Die beiden in Rede stehenden Derivate des Milchzuckers liefern leicht krystallisirende Verbindungen mit Chlornatrium. Die Galactose wird aus einer verdünnten (0.5 pCt.) Lösung durch Bleiacetat bei Gegenwart von Ammoniak unvollständig gefällt. Alkoholische Kalilösung fällt sie dagegen aus einer siedend gesättigten Lösung in 90procentigem Alkohol vollständig aus. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblicher Farbe. In ihrem Verhalten zu Silbernitratlösung bei Gegenwart von Ammoniak, zu basischem Wismuthnitrat, zu Indigolösung, ferner beim Erhitzen mit etwas Natronlauge allein, oder nach Zusatz verdünnter Pikrinsäurelösung stimmt sie mit der Glucose völlig überein.

Ich stellte mir die Aufgabe, die im Thierkörper nachweisbare Glucose noch auf ihr Unvermögen, Schleimsäure zu liefern, einer Prüfung zu unterwerfen. Daneben hatte ich die Absicht, die zuckerartigen Körper, die man aus Pflanzenschleim, Glycosiden u. dgl. darstellen kann, in der Hinsicht näher zu untersuchen, denn dadurch könnte ja vielleicht die Abstammung des zweiten Bestandtheils des Milchzuckers, der bei seiner Oxydation Schleimsäure liefert, ins rechte Licht gestellt werden.

In Skelettmuskeln (Ochs, Fuchs) sowie in Ochsenherzen habe ich nach dem Verfahren von G. Meissner [2]) den von ihm, darauf von Anderen nachgewiesenen Zucker erhalten, dessen Existenz aber

[1]) Gerhardt, Traité de chimie organique II, 547.
[2]) Göttinger Nachrichten 1862, No. 10, S. 158.

im lebenden Gewebe von einigen Forschern (O. Nasse) in Frage gestellt wurde. In möglichst rasch aus dem Körper entfernten, mit 0.6 pCt. Chlornatriumlösung gewaschenen und klein geschnitten bis zur weiteren Bearbeitung unter 90procentigem Alkohol aufbewahrten Ochsenherzmuskeln, liessen sich kaum Spuren dieses Zuckers nachweisen. Weniger frische Ochsenherzen haben mir in dem durch basisches Bleiacetat und Ammoniak erhaltenen Niederschlag, 0.0316 pCt. Inosit und nur 0.0043 pCt. dieses Muskelzuckers ergeben; ich habe ihn als Traubenzucker aus dem gewogenen Kupfersulfid, in welches das aus der Fehling'schen Lösung ausgeschiedene Kupferoxydul übergeführt wurde, berechnet. So gut es mit der geringen Menge möglich war, konnte aus diesem Zucker keine Schleimsäure gewonnen werden.

Kirchner und Tollens[1]) haben beim Kochen von Quittenschleim, Leinsamen- und Flohsamenschleim mit 1¼procentiger Schwefelsäure, Spaltung derselben in Cellulose und Gummi, zugleich aber Bildung von Zucker aus dem letzt genannten Körper beobachtet. Ich habe nach demselben Verfahren dargestellten Leinsamenschleim mehrere Tage bei 40—45° mit künstlichem, 0.37 pCt. freie Salzsäure enthaltenden, aus einem Glycerinauszug der Schleimhaut des Schweinemagens nach der Wittich'schen Methode dargestellten und wirksamen Magensaft digerirt (2.5 Gr. Schleim auf je 100 Cc. Verdauungsflüssigkeit). Die mit Bariumcarbonat neutralisirte Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt, nach der Entfernung des Alkohols mit Bleiacetat gefällt, wobei ein Theil des zuckerartigen Körpers mit dem Niederschlag fortgerissen wurde und auf nachstehend beschriebene Weise getrennt werden musste. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, eingeengt, mit Thierkohle entfärbt, der Abdampfrückstand wiederholt mit 90 pCt. siedenden Alkohol behandelt und mit alkoholischer Kalilösung versetzt, wobei aber doch ein Theil des Zuckers der Fällung entging. Aus dem Niederschlag und der von demselben getrennten Flüssigkeit wurde der Zucker isolirt: die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten Lösungen wurden abgedampft und mit siedendem Alkohol behandelt. Der zum Theil erstarrte Rückstand lieferte nach der Behandlung mit Salpetersäure (2 Thle. 1.4 spec. Gew. und 2 Thle. Wasser) keine Schleimsäure.

Aus rechtsdrehendem Gummi dargestellte und mit Weingeist sorgfältig ausgewaschene Arabinsäure habe ich mit künstlichem, auf die oben angegebene Weise gewonnenen und 0.2 pCt. freie Salzsäure enthaltenden recht wirksamen Magensaft mehrere Tage bei einer Temperatur von 40—45° behandelt. Die Einwirkung lässt sich schon

[1]) Annal. Charm. Pharm. CLXXV, 205.

bald nach dem Beginnen des Versuchs nachweisen. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Bariumcarbonat neutralisirt, das Filtrat eingeengt, mit Thierkohle entfärbt und der syrupartige Rückstand mehrmals mit heissem 90 pCt., zuletzt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols und Eindampfen zum Syrup bildeten sich in demselben erst nach monatelangem Stehen Arabinzuckerkrystalle. Es hat sich also hierdurch die Beobachtung von Scheibler bestätigt, der bei der Einwirkung von Säuren auf verschiedene Gummiarten krystallisirbare Arabinose in geringerer Menge, dagegen mehr von dem syrupösen Zucker aus demselben erhalten hatte [1]). Beide auf dem beschriebenen Wege gewonnenen Zuckerarten lieferten bei ihrer Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure, was übrigens auch Scheibler für seinen krystallisirbaren Arabinzucker angegeben hat.

Pflanzenschleim und Gummi werden also schon durch künstlichen Magensaft — trotz widersprechender Angaben von Blondlot, Frerichs, Lehmann und Anderer — chemisch verändert und zum Theil wenigstens in zuckerartige Körper verwandelt. Dass diese Umwandlung des Arabins auch im lebenden Organismus stattfindet, haben neuerdings die Beobachtungen von Uffelmann, am achtjährigen von Trendelenburg gastrotomirten Knaben bestätigt.

Auf die Bildung von Zucker aus arabischem Gummi übt bei der genannten künstlichen Verdauung das Pepsin einen leicht nachweisbaren Einfluss. Luckinger hatte schon in Folge seiner in Voit's Laboratorium ausgeführten Versuche darauf hingewiesen [2]). Ich liess auf je 1 Gr. rechtsdrehendes Arabin einerseits 50 Cc. angesäuertes, 0.26 pCt. freie Salzsäure enthaltendes Wasser, andererseits 50 Cc. einer recht energisch Fibrin verdauenden Mischung von 46 Cc. Wasser, 4 Cc. Glycerinauszug der Schleimhaut des Schweinemagens mit dem gleichen Salzsäuregehalt 24 Stunden bei 40° einwirken. Beide Flüssigkeiten wurden mit Bariumcarbonat neutralisirt, vorsichtig abgedampft, und die Rückstände mit 90 pCt. Alkohol extrahirt. Nach Entfernung des Alkohols habe ich den gebildeten Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen folgt, dass Arabin unter dem Einfluss von angesäuertem, 0.26 pCt. Salzsäure enthaltendem Wasser allein 2 pCt. Zucker, bei der Mitwirkung von Pepsin dagegen 3.17 pCt. Zucker lieferte. Der Berechnung wurde die von Scheibler ausgeführte Bestimmung des Reductionsvermögens des krystallisirbaren Arabinzuckers zu Grunde gelegt, der zufolge 1 Theil 2.463 Theile Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren vermag.

Luckinger hatte noch die Beobachtung gemacht, dass eine wässerige Gummilösung mit einem wirksamen Glycerinauszug des

[1]) Diese Berichte VI, 619.
[2]) Zeitschrift f. Biologie X, 59.

Pankreas gemischt, nach 6 Tagen sauer wird und beim Kochen mit alkalischer Kupferoxydlösung einen mässigen Niederschlag von Kupferoxydul giebt. Um dies zu bestätigen, habe ich je 10 Gr. rechtsdrehendes Gummi mit 500 Cc. Wasser und 25 Gr. frischen sorgfältig präpirten und zerkleinerten Pankreas von gut genährten Katzen bei 40—45° digerirt. In den ersten Stunden wurde schon die Flüssigkeit trübe, es zeigte sich Kohlensäureentwickelung und in dem Maasse als die Flüssigkeit sauer wurde, löste sich das Gummi vollständig auf. Zucker war aber in der erkalteten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Fehling'scher Lösung erst am zweiten Tage nachweisbar, wenn die Gasentwickelung nachlies und die Mischung erst stark sauer geworden war. Seegen hat zwar für Glucose gefunden, dass ihre wässerige, 0.05 pCt. Zucker enthaltende Lösung in der Kälte gar nicht mehr reducirt[1]). Dieser Controlversuch ist aber in dem gegebenen Fall für Arabinzucker — der auch in der Kälte zu reduciren vermag und dessen Reductionsvermögen, nach Scheibler, etwas grösser ist als das des Traubenzuckers — verwerthbar, da es sich doch dadurch nachweisen lässt, dass die Zuckerbildung der vorausgehenden Säurebildung und nicht unmittelbar von der Fermentwirkung abhängig ist. Man konnte schon vor wie nach einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydul erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung zum Sieden erhitzte. Diese Reaction hängt aber davon ab, dass Fehling'sche Lösung vermöge ihres Gehaltes an weinsaurem Alkali — ähnlich wie es Rumpf und Heinzerling für Dextrin gefunden haben[2]) — auf Gummilösung bei Siedehitze einwirkt und ein Kupferoxyd reducirender Körper daraus gebildet wird, wovon man sich mit reiner Arabinlösung und Seignettesalz überzeugen kann. Mit fortschreitender Fäulnissentwickelung schwindet der Zucker bis auf Spuren. Bringt man diese saure Flüssigkeit zum Sieden, so wird von neuem aus noch vorhandenem Arabin Zucker gebildet. Aus der neutralisirten Mischung wurden die gebildeten Zucker auf die bei den Versuchen mit künstlichem Magensaft angegebene Weise isolirt und in ihren Eigenschaften mit den oben angegebenen völlig übereinstimmend gefunden. In dem Destillate einer anderen Portion des sauren Gemenges konnte man flüchtige Fettsäuren leicht nachweisen, die sich als öllige, in Aether lösliche Schichte durch Chlorcalcium abscheiden liessen; sie wurden aber nicht näher untersucht.

Ich habe endlich den Versuch mit dem nach v. Wittich's Methode dargestellten Glycerinauszug des Pankreas wiederholt. Die Drüsen wurden von Katzen genommen, die man 6 Stunden vordem reichlich gefüttert hatte; die aus denselben bereitete Glycerinlösung

---

[1]) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1875. 828.
[2]) Zeitschr. für anal. Chemie IX, 358.

des Pankreasfermentes wirkte sehr energisch auf Stärkekleister, je 5 Gr. rechtsdrehenden Gummis wurden mit 100 Cc. des mit verdünntem Ammoniak genau neutralisirten Glycerinauszuges 4 Tage lang bei 45° digerirt. Es fand keine Gasentwickelung statt; die trübe Flüssigkeit — in der sich ein feinkörniger, unbewegliche Bacterien enthaltender Bodensatz gebildet hatte — säuerte wenig und demgemäss war auch, durch den oben angeführten Controlversuch, keine Zuckerbildung nachweisbar. Sie hatte aber doch stattgefunden, denn in dem mit 90 Gr. Alkohol bereiteten Auszug aus der betreffenden, mit Bariumcarbonat versetzten und eingeengten Flüssigkeit, konnte, nach dem Abdestilliren des Alkohols eine wenn auch sehr unbedeutende Reduction der Fehling'schen Lösung beobachtet werden. — Demnach übt das Pankreasferment auf Arabin keine dem Pepsin analoge Wirkung aus. Die beobachtete Zuckerbildung ist als Folge des Sauerwerdens zu betrachten, das auch bekanntlich in wässerigen Gummilösungen, bei einer etwas erhöhten Temperatur leicht einzutreten pflegt. —

Es sei mir erlaubt, hier noch kurz zu erwähnen, dass ich bei der Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf eine alkalische oder neutrale, aber in diesem letzten Fall heissgemachte Dulcitlösung einen Körper erhalten habe, welcher sich durch seine reducirenden Eigenschaften den Glucosen anschliesst, in Alkohol leicht löslich ist — dem vorstehend beschriebenen, aus Arabin darstellbaren, syrupartigen Gemenge sich ähnlich verhält — bei der Untersuchung aber in Wild's grossem Polaristrobometer sich als optisch unwirksam erweist. Dieser Körper entspricht also der von Carlet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dulcit erhaltenen Traubensäure, wobei er die Bildung dieses zuckerartigen Zwischenproduktes beobachtete[1]). Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_6H_{14}O_6 + KMnO_4 = 2C_6H_{12}O_6 + Mn(OH)_3 + KHO.$$

Die Ausbeute ist nicht bedeutend, weil der neugebildete Körper vom übermangansauren Kalium in der alkalischen Flüssigkeit äusserst leicht angegriffen wird. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers liegt in meiner Absicht.

---

267. Heinrich Buff: Ueber Maasse und Gewichte aus Bergkrystall.

In den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen (Berlin 1877) hat Hr. Siegfried Stein in Bonn eine Abhandlung bekannt gemacht, in welcher er Gewichten und Maassstäben aus Bergkrystall das Wort redet.

Es lässt sich wohl nicht bestreiten, dass Gewichte aus Bergkrystall, wo man die sehr bedeutenden Anschaffungskosten nicht zu

[1]) Comptes rendus, LI, 137.

scheuen hat, eine Zierde des chemischen Laboratoriums ausmachen werden. Auch kann man zugeben, dass dieselben eine sehr grosse Haltbarkeit und Unveränderlichkeit, selbst in höherem Grade als Platingewichte besitzen. Allein diese Gesichtspunkte sind es eigentlich nicht, welche Hr. Stein, wenigstens zunächst, im Auge hatte. Ihn leitete vielmehr, wie er erzählt, ein Gedanke, den er von Hrn. Kekulé in dessen Vorlesungen aussprechen hörte: „dass nämlich die sogenanten Normal-Gewichte und Normal-Maassstäbe aus Platin sämmtlich an dem Hauptfehler leiden, dass sie nicht richtig sind und auf die Dauer nicht normal bleiben; weil das Platin, wie jedes Metall, vermöge seines Strebens zu krystallisiren, sich in seiner molekularen Lagerung, allein schon durch den gewöhnlichen Temperaturwechsel ändert."

Natürlich könnte sich diese gerügte Mangelhaftigkeit, in so weit sie stattfindet, bei Gewichten nicht auf deren absolute Grösse beziehen, und hat in so fern für die Benutzung der Platingewichte zum Abwägen keine Bedeutung.

Nur Aenderungen der Form, oder des spec. Gew. sind gemeint, welche durch innere molekulare Einflüsse allmälig, wenn auch in irgend bemerkbarer Weise vielleicht erst nach einer Reihe von Jahrhunderten eintreten können.

In der That behauptet Hr. Kekulé auch nicht eine derartige Aenderung selbst schon beobachtet zu haben. Aber auch andere haben bis jetzt bei dem reinen, vor dem Gebrauche erhitzten Platin nichts der Art, so weit mir bekannt, messbar nachgewiesen.

Dagegen ist es bekannt, dass Eisen, welches durch Schmieden oder Walzen die fasrige Textur angenommen hat, allmälig und bei gewisser Behandlungsweise sogar plötzlich in die körnige Beschaffenheit übergehen kann, in welcher es dann unverändert bleibt. Eisen wird häufig zu Maassstäben verwendet. Mit Rücksicht auf die erwähnte Eigenthümlichkeit gebietet die Vorsicht, dass man dazu nur weiches, vor der Anfertigung des Maassstabes erhitztes Eisen benutzt. Die Bessel'sche Toise besteht aus weichem Eisen und ist im Jahre 1823 ausgeführt worden. Man hat nicht erfahren, dass sie seitdem nur die geringste Veränderung erlitten hätte.

Wir besitzen bekanntlich in dem Umdrehungspendel ein Werkzeug von unbegrenzter Empfindlichkeit gegen Längenänderungen. Dieses Instrument bildet das fundamentale Prüfungsmittel für den Grad der Unveränderlichkeit metallischer Maassstäbe, seien dieselben nun aus Eisen, Silber oder Platin ausgeführt worden. Wären während der letzten 50—60 Jahre an einem oder dem anderen der auf unseren Sternwarten aufbewahrten Maassstäbe, freiwillige Verschiebungen ihrer normalen Länge eingetreten, gewiss würde dies längst bemerkt,

bekannt gemacht, aber auch berichtigt worden sein, da wir, wie gesagt, mittelst des Pendels die festeste Grundlage für die wahre Länge eines Längenmaasses besitzen.

Im Hinblick auf die Formveränderungen, welche nichtkrystallinische Körper im Laufe der Zeit erfahren sollen, hat Hr. Stein auch an die Verschiebungen der Thermometerscalen erinnert. Diese hängen aber sicherlich am wenigsten vom Einflusse einer in der Glasmasse wirkenden Krystallkraft ab. Der Wunsch, die Empfindlichkeit der Thermometer möglichst zu vergrössern, führte schliesslich zu Behältern von äusserster Dünne der Glaswände, und diese verbunden mit einer fortdauernden Ungleichheit des Druckes von Innen und Aussen, bei gleichwohl stets wechselnder Temperatur, scheint vorläufig wenigstens ausreichend zur Erklärung des Phenomens. Ich besitze seit beiläufig 35 Jahren drei Thermometer von Mauch in Cöln. Sie zeichnen sich durch äusserste Genauigkeit aus, sind aber allerdings in Folge nicht unbeträchtlicher Dicke der Glaswände ihrer Behälter, etwas träge in ihren Anzeigen. Als dieselben im verflossenen Winter zum letzten Mal mit Sorgfalt geprüft wurden, zeigten sie ihre Nullpunkte noch völlig unverändert.

Im Verlaufe des Vortrages, welchen Hr. Stein citirt und auf welchen er seine Ansichten stützt, erwähnt Hr. Kekulé eines in Wien befindlichen Kilogramms aus Rosenquarz, das nach seiner Meinung nicht richtig geblieben sein dürfte, weil das benutzte Material eben nicht reiner Bergkrystall ist. Dagegen sei ein Kilogramm aus klarem Bergkrystall, auf Veranlassung von Hrn. Stas in Brüssel angefertigt, wohl als bleibend richtig anzunehmen.

Im Principe hat Hr. Kekulé gewiss Recht. Doch glaube ich nicht zu irren, wenn ich annehme, dass die Aenderungen in jenem Rosenquarz, welche er als jetzt schon eingetreten befürchtet, so überaus langsam vor sich gehen, dass sie von den jetzt lebenden Menschen und deren Nachkommen in den nächsten Jahrhunderten wohl schwerlich bemerkt werden können.

Das Kilogramm aus Bergkrystall in Brüssel ist ohne Zweifel mit aller nur denkbaren Sorgfalt ausgeführt worden. Der Form nach richtig kann es gleichwohl nur für diejenige Temperatur gelten, bei welcher es seine letzte Politur erhielt, da Bergkrystall in der Richtung der Hauptaxe und winkelrecht gegen diese Richtung nicht denselben Ausdehnungscoëfficienten besitzt. Liess sich nun diese Temperatur mit voller Genauigkeit messen? und wenn nicht, musste nicht, um einen Irrthum der Zukunft zu vermeiden, ein vielleicht grösserer Fehler in der Gegenwart begangen werden?

268. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins [1]).

Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem die von uns früher über die Constitution des Rosanilins geäusserte Ansicht durch die in der letzten Mittheilung [2]) beschriebenen Versuche sehr an Wahrscheinlichkeit verloren, schien eine eingehendere Untersuchung der Nitroderivate des Triphenylmethans und ihrer Beziehungen zum Rosanilin der geeignete Weg, um über die Natur des letzteren weitere Aufklärung zu erhalten. Auf diese Weise ist es uns denn auch in der That gelungen, die Rosanilinfrage durch einen entscheidenden Versuch zum Abschluss zu bringen.

Wenn die naheliegende Vermuthung, dass bei der Rosanilinbildung die Methangruppe des Triphenylmethans betheiligt sei, richtig war, so musste das dem Triamidotriphenylmethan (Leucanilin) entsprechende Carbinol durch wasserentziehende Mittel in Rosanilin übergeführt werden können.

Die directe Darstellung eines derartigen Products aus Triphenylcarbinol scheiterte nun allerdings an der Beständigkeit des letzteren gegen conc. Salpetersäure, wovon es in der Kälte kaum angegriffen wird; mit der grössten Leichtigkeit gelingt es gegegen, das von Hemilian beschriebene Trinitrotriphenylmethan durch Oxydation in das entsprechende Carbinol überzuführen. Man löst zu dem Zwecke den reinen Nitrokörper in der 50fachen Menge heissen Eisessigs, und versetzt die auf etwa 50° abgekühlte Lösung mit einem Ueberschuss von Chromsäure. Durch Wasserzusatz wird das Carbinol in weissen, krystallinischen Flocken ausgefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 171—172° erhalten. Die Analyse gab die für die Formel $C_{19}H_{12}.(NO_2)_3.OH$ berechneten Zahlen

	Gefunden	Berechnet
C	57.9	57.72
H	3.4	3.3
N	10.46	10.63.

Bei vorsichtiger Reduction dieses Productes in saurer Lösung erhält man nun keineswegs das zu erwartende Amidocarbinol, sondern es bildet sich direct ein Salz des Pararosanilins. Es gewährt einen überraschenden Anblick, wenn die kalte, sehr verdünnte Lösung des Nitrokörpers in Eisessig mit geringen Mengen Zinkstaub versetzt wird, wobei die Flüssigkeit momentan die intensive, prachtvolle Farbe

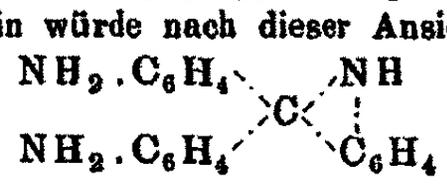
[1]) Vorgetragen in der letzten Sitzung der Bayr. Academie von Hrn. A. Baeyer.
[2]) Diese Berichte XI, 612.

der reinen Rosanilinsalze annimmt; erst bei Zusatz von überschüssigem Reductionsmittel oder beim Erwärmen erfolgt dann Entfärbung der Lösung und Bildung von Leucanilin.

Der Versuch eignet sich in vorzüglicher Weise zu einem Vorlesungsexperiment.

Zugleich ist damit der unzweideutige Beweis geliefert, dass das Rosanilin nichts anderes ist, als Triamidotriphenylcarbinol oder ein inneres Anhydrid desselben. Bei der Leichtigkeit, mit der diese Wasserabspaltung aus dem Carbinol in saurer Lösung erfolgt, kann es ferner kaum zweifelhaft sein, wenn man von der auch aus anderen Gründen wenig wahrscheinlichen Phenylenformel absieht, dass hier eine ähnliche intramoleculare Condensation vorliegt, wie man sie bei den Orthoderivaten des Benzols mehrfach beobachtet hat und wie sie namentlich durch die Oxindolsynthese [1]) neuerdings von A. Baeyer auch für die Körper der Indigogruppe nachgewiesen wurde.

Das Pararosanilin würde nach dieser Ansicht die Formel



erhalten.

Das säureähnliche Verhalten, welches die Carbinolgruppe einer Amidogruppe gegenüber hier zeigt, kann nicht auffallend sein, da dasselbe bereits durch die von Hemilian beschriebenen Eigenschaften des leicht zersetzbaren Chlorids hinreichend nachgewiesen ist.

Ebensowenig kann die Zusammensetzung des Diazorosanilins, aus dessen Analysen wir früher die Triamidoformel des Rosanilins gefolgert haben, als ernster Einwand gegen die Richtigkeit obiger Formel geltend gemacht werden, da sich diese Schwierigkeit durch die nicht unwahrscheinliche Annahme beseitigen lässt, dass bei seiner Bildung Wasseraddition stattfindet und mithin eine Tridiazoverbindung des Triphenylcarbinols entsteht. In der That zeigen unsere Analysen der Golddoppelsalze alle einen Gehalt von 1 Mol. H_2O, welches wir früher als Krystallwasser betrachtet haben. Dasselbe Resultat haben neue Analysen der Diazoverbindung aus reinem Pararosanilin ergeben.

Was die Umwandlung von Rosanilin in Leucanilin betrifft, so muss dieselbe nach obiger Formel durch Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung stattfinden. Diese leichte Reducirbarkeit der oxydirten Methangruppe haben wir gelegentlich auch bei einem anderen Versuche beobachtet, welcher zur Gewinnung eines Aethyltriphenylmethans angestellt wurde. Bringt man nämlich reines Triphenylmethanchlorid in kalter, verdünnter Benzollösung mit Zinkäthyl zusammen, so erfolgt momentan lebhafte Gasentwicklung und die Rück-

[1]) Diese Berichte XI, 582.

bildung von Triphenylmethan. Zur weiteren Stütze unserer Formel haben wir ferner das Verhalten der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Base $C_{23}H_{26}N_2$ [1]), welche unzweifelhaft ein Triphenylmethanabkömmling ist, gegen Oxydationsmittel eingehender untersucht, wobei ein der Rosanilingruppe angehörender, grüner Farbstoff entsteht. Unter der Voraussetzung, dass auch hier eine Condensation zwischen der Methan- und einer Amidogruppe stattfinde, musste sich die Abspaltung von Methyl aus der letzteren experimentell nachweisen lassen. Durch vorsichtig geleitete Oxydation gelang es denn auch mit Leichtigkeit, die Bildung von beträchtlichen Mengen Ameisenaldehyds bei dieser Reaction zu constatiren. Schüttelt man die kaltgehaltene, schwach schwefelsaure Lösung der Base, mit gepulvertem, krystallisirtem Braunstein, so tritt sofort unter gleichzeitiger Bildung des grünen Farbstoffes der intensive Geruch des Ameisenaldehyds auf. Um letzteren zu identificiren, wurde die vom Braunstein abfiltrirte Lösung mit Wasserdämpfen destillirt und aus dem Destillat durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure der schön krystallisirende Formylsulfaldehyd (Schmp. 215°) dargestellt.

Dieser Versuch, welcher eine auffallende Unbeständigkeit einzelner Methylgruppen in den Amidoderivaten des Triphenylmethans selbst gegen die schwächsten Oxydationsmittel beweist, scheint zugleich neues Licht auf die Entstehung von Rosanilinfarbstoffen aus Dimethylanilin zu werfen. Jedenfalls gewinnt dadurch die Vermuthung von Graebe und Caro [2]), dass hierbei zunächst Methylaldehyd entstehe, der durch nachfolgende Condensation die Verkettung mehrerer Methylaniline bewirke, grosse Wahrscheinlichkeit. Es wäre dann die Entstehung des Methylvioletts ein der Aurinbildung ganz analoger Process und es lässt sich daraus weiter mit ziemlicher Sicherheit der Schluss ziehen, dass jene Farbstoffe eben so wie das Aurin Abkömmlinge des Triphenylmethans und nicht des Homologen $C_{20}H_{18}$ sind. Eine weitere Consequenz obiger Rosanilinformel ist die Ansicht, dass im Hydrocyanrosanilin das Cyan mit dem Methankohlenstoff in Bindung steht, da nur auf diese Weise die Bildung der von uns beschriebenen Tridiazoverbindung [3]) verständlich wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Schlussfolgerung haben wir die Untersuchung der aus dem Hydrocyanpararosanilin entstehenden Diazoverbindung, welche ein in Alkohol schwer lösliches, gut krystallisirendes Chlorid bildet, wieder aufgenommen. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich dieselbe unter Stickstoff- und Aldehydentwicklung und es entsteht neben einer in Kali ohne Farbe löslichen stickstofffreien Säure eine indifferente, stickstoffhaltige Substanz, welche vielleicht das gesuchte Cyanid des Tri-

[1]) O. Fischer. Diese Berichte X, 1624.
[2]) Liebig's Annalen 179, 188.
[3]) Diese Berichte IX, 896.

phenylmethans ist und mit deren Studium wir noch beschäftigt sind. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung und die darauf basirten theoretischen Schlussfolgerungen stehen, wie wir zum Schluss noch hervorheben zu müssen glauben, in vollständiger, erfreulicher Uebereinstimmung, mit den Resultaten und Ansichten, zu welchen die HH. Graebe und Caro durch eine neuere Untersuchung der Rosolsäuren gelangt sind und welche sie privatim uns mitzutheilen die Güte hatten.

---

269. E. von Sommaruga: Ueber die Ammoniakderivate des Isatins.

[Die ausführliche Mittheilung wurde am 9. Mai der Kaiserl. Akademie vorgelegt.]
(Eingegangen am 16. Mai.)

In Nummer VI dieser Berichte theilte Baeyer die Synthese des Oxindols, sowie eine Arbeit von W. Suida über das Isatin und seine Derivate mit, in welchen Arbeiten dem Isatin als einem inneren Anhydride der Orthoamidophenylglyoxalsäure die empirische Formel $C_8H_5NO_2$ beigelegt wird.

Nachdem ich vor einiger Zeit die durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck aus dem Isatin entstehenden Produkte[1]) beschrieben habe, seither auch Gelegenheit gehabt habe, einige Zersetzungsprodukte dieser Körper zu studiren, und mir zur Fortsetzung der Arbeit vorerst auch wieder neues Material beschaffen muss, so sehe ich mich veranlasst, im Folgenden die bisherigen Resultate bekannt zu machen, da dieselben die Verdoppelung der Isatinformel mehr als wahrscheinlich machen.

Die von mir beschriebenen, gleichzeitig aus dem Isatin durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck entstehenden Körper sind: ein von dem Imesatin Laurent's verschiedenes Diamid des Isatins, ferner zwei Substanzen, die nur gleichzeitig entstehen können, die ich Oxydiimidodiamidoisatin und Desoxyimidoisatin genannt habe. Die beiden Reactionen lassen sich durch die Schemata ausdrücken:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin}} + 2NH_3 = 2H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}N_4O_2}_{\text{Diamidoisatin}}$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{4C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin}} + 7NH_3 = 7H_2O + \underbrace{C_{16}H_{14}N_6O_3}_{\text{Oxydiimidodiamidoisatin}} + \underbrace{3C_{16}H_{11}N_3O_2}_{\text{Desoxyimidoisatin}}$$

Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen dieser Körper war ich in der Lage, die Richtigkeit dieser Reactionsgleichungen, insbesondere die der zweiten zu prüfen, und zwar mit folgendem Resultate. 210 Gr.

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 76, Juliheft. Ann. Chem. Pharm. 190, 367.

Isatin in 21 Röhren zu je 10 Gr. vertheilt, lieferten 51 Gr. Isatindiamid, 46 Gr. Oxydiimidodiamidoisatin und 95 Gr. gereinigtes Desoxyimidoisatin. Die Rechnung verlangt nach Abzug der für die Bildung des Diamids erforderlichen Isatins der Gleichung II entsprechend 43 Gr Oxydiimidodiamidoisatin und 112 Gr. Desoxyimidoisatin. Berücksichtigt man die bei der Reinigung des Imides, als eines amorphen Körpers, nothwendigen Verluste, so ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch eine überraschende zu nennen.

Die bisher aus diesen drei Körpern erhaltenen Derivate sind kurz folgende.

Salze des Diamides. Dasselbe verbindet sich mit ein- und zweibasischen Säuren in der Art, dass ein Molekül Diamid mit einem Molekül Säure zusammen tritt. Dargestellt wurden: Das Hydrochlorat; dasselbe ist ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, eigelbes Pulver von der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2, HCl$. Das Nitrat gleicht in Farbe, Krystallform u. s. w. dem vorigen Salz, und ist $C_{16}H_{12}N_4O_2, HNO_3$. Das Sulfat ist lichtgelb, krystallisirt in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln; seine Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2, H_2SO_4$. Das Chromat, das bei einem Versuch, das Diamid mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu oxydiren, erhalten wurde, bildet ein prachtvoll orangegelbes Pulver, das aus wahrscheinlich quadratischen, mit Pyramiden begrenzten Säulen besteht; seine Formel ist $C_{16}H_{12}N_4O_2, H_2CrO_4$.

Reduction des Diamides. Durch Natriumamalgam wird das Diamid reducirt, und gleichzeitig eine Amidogruppe als Ammoniak eliminirt. Der mit Schwefelsäure aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene, in Wasser unlösliche Körper, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln und besitzt die Formel $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Er vermag ein Atom Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, und liefert mit Natrium ein in Wasser leicht lösliches, in langen, farblosen Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel $C_{16}H_{12}NaN_3O_3$. Das Kaliumsalz $C_{16}H_{12}KN_3O_3$ krystallisirt in silbern glänzenden, breiten Nadeln.

Durch Kalilauge von mässiger Concentration war es bisher nicht möglich, die zweite Amidgruppe zu entfernen.

Zinn und Salzsäure wirken auf Diamidoisatinsulfat ein; doch wurden günstige Resultate darum nicht erhalten, weil sich das ungleich schwerer lösliche Hydrochlorat abscheidet, und dies offenbar der Wirkung des Wasserstoffes als fester Körper weniger Angriffspunkte darbietet.

Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf das Diamid.

Die durch Oxydationsmittel, sowie durch salpetrige Säure entstehenden Körper bilden noch einen Gegenstand weiterer Untersuchung.

Salze des Oxydilmidodiamidoisatins. So wie das Diamid vereinigt sich auch dieser Körper mit Säuren, und zwar in ganz ähnlicher Art. Es wurde dargestellt: ein Nitrat, das in zu Körnern vereinigten Nadeln krystallisirt, die oben und unten zugespitzt sind, und die Formel $C_{16}H_{14}N_6O_3, HNO_3$ besitzen; ferner ein Sulfat von der Formel $C_{16}H_{14}N_6O_3, H_2SO_4$, das in grösseren, oben unten durch eine Endfläche begrenzten, farblosen Nadeln krystallisirt. Die Lösungen dieser Salze sind durch eine ausserordentlich intensive, blaurothe Fluorescenz ausgezeichnet, die lebhaft an die bekannte Erscheinung beim Chininsulfat erinnert.

Nitrosoprodukt. Ein solches wurde noch nicht rein erhalten, da es offenbar grosse Neigung besitzt, sich zu zersetzen. Bei der Zersetzung, die die durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium und Schwefelsäure entstehenden, orangegelben Nadeln durch Wasser erleiden; scheint sich ein Körper zu bilden, der statt der zwei ursprünglich vorhandenen $\cdots N.NO$-Gruppen eine solche von der Form $\begin{matrix}\cdots N\\ \cdots N\end{matrix}\!\!>N.OH$ enthält indess die zweite NO-Gruppe als NO.OH ausgetreten ist.

Reductionsprodukt. Mit Natriumamalgam wird der als Oxydiimidgruppe zu bezeichnende Atomencomplex in der Form von Wasser und Ammoniak eliminirt und findet gleichzeitig eine Aufnahme von vier Wasserstoffatomen statt. Es wird nach dem Schema:

$$C_{16}H_{14}N_6O_3 + 5H_2 = H_2O + 2NH_3 + C_{16}H_{16}N_4O_2$$

eine Substanz erhalten, die wahrscheinlich das Diamid der Hydrindinsäure ist. Versuche, dieselbe aus Hydrindinsäure zu erhalten, sind noch im Gange. Dieses Reactionsprodukt liefert mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt eine Carbonsäure, die sich bildet nach dem Schema:

$$C_{16}H_{16}N_4O_2 + 4O = 2H_2O + C_{16}H_{12}N_4O_4$$

und ist der Verlauf dieser Oxydation ein geradezu quantitativer. Aus dieser, vorläufig als Diimidohydrindincarbonsäure bezeichneten Säure, wird durch Alkalien in der Hitze Kohlensäure abgespalten und durch Natriumamalgam eine neue, sehr viel wasserstoffreichere Verbindung erhalten. Die weitere Untersuchung wurde vorläufig aus Mangel an Material verhindert. Ob durch Sublimation der bei 300° C. noch unveränderlichen Nadeln der ursprünglichen Säure eine neue Verbindung, die in silberglänzenden, farblosen, breiten Nadeln auftritt, erhalten wird, oder ob wirklich blos ein reineres Produkt sublimirt, bleibt gleichfalls vorläufig noch unentschieden.

Reduction des Desoxyimidoisatins. Durch Natriumamalgam wird dieser amorphe Körper, ohne dass Ammoniak entwickelt wird, in ein

dem früher beschriebenen, als Monamidodihydroisatin zu bezeichnenden Körper isomeres Produkt verwandelt, indem die Reaction nur auf der Aufnahme von Wasser beruht; es ist:

$$C_{16}H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_{16}H_{13}N_3O_3$$

der neue Körper ist wie das Produkt, aus dem er entsteht, amorph.

Dieselbe Wirkung wie Natriumamalgam üben auch Wasser oder mässig concentrirte Kalilauge unter Druck aus; in beiden Fällen wurden dem eben beschriebenen Körper identische Substanzen erhalten.

Zinn und Salzsäure reagiren auf das Desoxyimidoisatin; doch ist das erhaltene Produkt noch nicht untersucht.

Da mir durch die vorstehend erwähnten Derivate eine Formel für das Isatin mit C_{16} mehr als wahrscheinlich erscheint, so bin ich jetzt damit beschäftigt, nach einer etwas anderen Betrachtungsweise, als der gewöhnlichen, eine Synthese der Indigokörper vom Stilben ausgehend zu versuchen, indem ich die noch fehlenden 2 Atome Kohlenstoff in Form von Aethylenbromid in das Diamid des Stilbens, das von Märker erhaltene Diamidotoluylen hoffe einführen zu können. Da es mir nicht möglich ist, hier auf eine nähere Erörterung einzugehen, so verweise ich diesbezüglich auf meine ausführliche Abhandlung in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie.

Wiener Universitäts-Laboratorium, Mai 1878.

---

270. P. Tönnies: Ueber die Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Auf Veranlassung des Hrn. Baeyer[1]) habe ich die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure und ihre Derivate bei Ausschluss von Wasser untersucht. In dieser Hinsicht lag bisher nur ein Versuch von Malaguti vor, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimsäureäther das Tetrachlorid desselben dargestellt hat. Es stellte sich hierbei heraus, dass Brom sich zu dem Aether

[1]) Hr. Robert Schiff hat vor einiger Zeit das Studium des Furfuramids und des Furfurins sich reservirt (diese Ber. X, 1193) und wünscht jetzt (diese Ber. XI, 848) auch unbehindert über die Brompyroschleimsäure u. s. w. disponiren zu können. In dieser letzteren Beziehung kann ich ihm leider nicht willfahren, da ich schon vor längerer Zeit Hrn. P. Tönnies zu einer Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure veranlasst habe, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden. Hr. Schiff hätte meinen früheren Publicationen und einer Notiz der Herren Jackson und Hill (diese Ber. XI, 289) wohl entnehmen können, dass er sich auf ein Gebiet begiebt, welches schon von Anderen in Angriff genommen ist. Hr. Hill erwähnt darin nämlich, dass er seine schon angefangenen Arbeiten über das Furfurol abgebrochen habe, um mir nicht hinderlich zu werden, und dass

genau in derselben Weise hinzuaddirt, dass es aber nicht nöthig ist, zur Bildung des Tetabromids den Aether anzuwenden, indem auch die freie Brenzschleimsäure trocknes Brom in derselben Weise fixirt.

Brenzschleimsäureäthertetrabromid.

Setzt man Brenzschleimsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von trocknen Bromdämpfen aus, so schmilzt er unter Erwärmung, indem sich etwas von secundären Zersetzungen herrührender Bromwasserstoff entwickelt. Nach 12stündiger Einwirkung wurde flüssiges Brom in kleinen Portionen in die dickflüssige Masse eingetragen, bis dieselbe roth gefärbt erschien, und dann das überschüssige Brom mittelst schwefliger Säure entfernt. Die nach 10 bis 14 Tagen im Exsiccator krystallinisch erstarrte Substanz wurde abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt, woraus sie sich in farblosen Krystallaggregaten abscheidet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_5 H_3 Br_4 O_3, C_2 H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	18.6	18.3
H	1.6	1.7
Br	69.5	69.6.

Der Körper ist also das Tetrabromid des Brenzschleimsäureäthers. Er schmilzt bei 46—48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entweichung von Brom und Bromwasserstoffdämpfen. Ebenso wie bei dieser Zersetzung erscheint das Brom auch Reductionsmitteln gegenüber nur locker gebunden, indem dadurch in der leichtesten Weise Brenzschleimsäureäther regenerirt wird.

Brenzschleimsäuretetrabromid.

Brenzschleimsäure, der Einwirkung von trocknen Bromdämpfen ausgesetzt, schwillt beträchtlich an und verwandelt sich in eine poröse gelbliche Masse. Nach 4—5 Tagen wird dieselbe zur Entfernung des freien Broms an der Luft geschüttelt und aus wasserfreiem Aether unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Die so in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen erhaltene Substanz zeigt die Zusammensetzung des Brenzschleimsäuretetrabromids: $C_5 H_4 Br_4 O_3$.

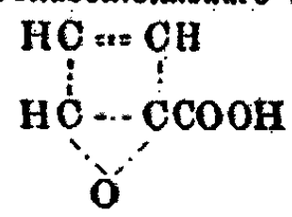
---

ich ihn auf eine betreffende Anfrage aufgefordert hätte, die Mukobromsäure zu untersuchen. Wenn hiermit auch nicht ausdrücklich das Capitel, welches Hr. Schiff in Angriff genommen, mit Beschlag belegt ist, so dürfte doch einem jeden Fachgenossen einleuchtend sein, dass die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure und Derivate, welche den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen über die Natur des Furfurans bildet, auch in weiterer Ausdehnung von mir beabsichtigt worden war.

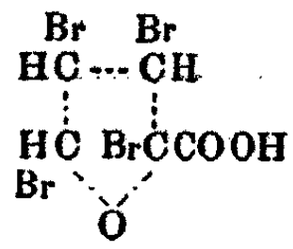
Ich würde übrigens diese Reclamation unterlassen haben, wenn ich nicht glaubte, Hrn. Hill gegenüber dazu verpflichtet zu sein, welcher nicht nur auf die Bearbeitung dieses Gebietes unaufgefordert verzichtet, sondern mich auch mit einem grossen Vorrath seines Furfurols auf das freundlichste beschenkt hat. Baeyer.

	Gefunden		Berechnet
C	14.1	14.2	14.0
H	1.5	1.2	0.9
Br	74.6	—	74.4.

Legt man für die Brenzschleimsäure die Formel



zu Grunde, so erhält man für das Tetrabromid folgenden Ausdruck:



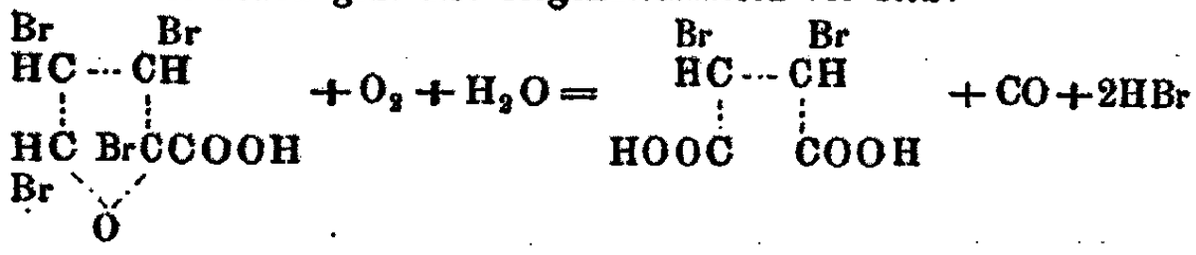
Das Tetrabromid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroïn, unlöslich in kaltem Wasser. Von heissem Wasser wird es heftig zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Abspaltung von Bromwasserstoff.

Wie bei ihrem Aether, so schlugen auch bei der Tetrabrombrenzschleimsäure die Versuche, eine reducirte Brenzschleimsäure zu erhalten fehl. Reductionsmittel bewirken Rückbildung von Brenzschleimsäure.

Bessere Resultate wurden durch Oxydation erzielt. Mit verdünnter Chromsäurelösung übergossen, entwickelte die Säure Kohlensäure, die Reaction ist in 1—2 Tagen, je nach der Menge des angewandten Materials, beendet. Aether entzieht der wässerigen Lösung eine neue, krystallisirende Säure, während zugleich eine geringe Menge eines nach Bromal riechenden, durch secundäre Zersetzung entstandenen Syrups auftritt. Nach der Theorie müsste sich hierbei normale Bibrombernsteinsäure bilden, was Analyse und Studium der Eigenschaften auch bestätigten.

	Gefunden	Berechnet
C	18.2	17.9
H	1.7	1.4
Br	57.7	58.0.

Die Reaction geht also folgendermaassen vor sich:



Eine ähnliche, jedoch viel langsamere Zersetzung erfährt es durch Bromwasser. Die so erhaltenen wässerigen Lösungen wurden mit

Aether extrahirt, und nach dem Verdunsten desselben hinterblieben gelbe Syrupe, die nur sehr geringe Neigung zum Krystallisiren zeigten und noch nicht weiter untersucht sind.

Da es nahe liegt, eine ähnliche Spaltung der Tetrabrombrenzschleimsäure anzunehmen, wie sie die Brenzschleimsäure durch wässeriges Brom erfährt, so wurden die wässerigen Lösungen mit überschüssigem Barytwasser versetzt, um ein Salz zu erhalten, analog dem Barytsalz des Fumarsäurealdehyds. Auf Zusatz von Barytwasser fällt auch wirklich ein gelblicher Niederschlag aus, der sich aber schon auf dem Filter in oxalsauren Baryt zersetzt, während zugleich gebromtes Acetylen auftritt.

Die Tetrabrombrenzschleimsäure schmilzt bei 159—160° C. unter Zersetzung. Es entweichen Brom und Bromwasserstoff und eine neue Säure sublimirt in schönen Nadeln, die aus heissem Wasser leicht umzukrystallisiren sind. Dieselbe schmilzt bei 180° C. unter Zersetzung und zeigt die Zusammensetzung:

gefunden C 28.7; H 1.5; Br 40.8.

Dibrombrenzschleimsäure.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wird das Tetrabromid der Brenzschleimsäure in Dibrombrenzschleimsäure verwandelt, welche durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether isolirt werden kann. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, kleinen Schuppen, welche bei 184—186° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die Zusammensetzung derselben ist: $C_5 H_2 Br_2 O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	22.4	22.2
H	1.2	0.8
Br	58.9	59.2.

Dieselbe zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Durch Chromsäurelösung wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, mit salpetersaurem Silber und rauchender Salpetersäure übergossen, beginnt sie erst nach einigem Kochen Brom abzugeben.

Da bei der Oxydation der Brenzschleimsäure und ihres Tetrabromids in dem einen Falle Fumarsäure, und in dem andern Dibrombernsteinsäure erhalten wird, so ist auch anzunehmen, dass durch die Oxydation der Dibrombrenzschleimsäure die Frage nach der Stellung der beiden Bromatome in derselben beantwortet werden kann. Versuche darüber sind im Gange.

271. Ed. Donath: Bemerkungen zu Hrn. M. Barth's Abhandlung „Zur Kenntniss des Invertins".

(Eingegangen am 7. Mai; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich aus dem zweiten Märzhefte dieser Berichte [1]) mit Vergnügen ersehen, hat Hr. M. Barth die Untersuchungen über den invertirenden Bestandtheil der Hefe, deren wichtigsten Resultate ich in einer kurzen vorläufigen Mittheilung [2]) (Juni 1875) veröffentlichte und an deren Fortsetzung ich durch eine wesentliche Berufsänderung verhindert wurde, mit Erfolg wieder aufgenommen.

Es wäre mir sehr angenehm, wenn Hr. M. Barth seine Resultate nicht als so „wesentlich" verschieden von den meinigen dargestellt hätte; ich würde es dann jedenfalls unterlassen haben, ein Fachjournal zu wissenschaftlich wenig interessanten Bemerkungen in Anspruch zu nehmen.

Die von M. Barth benutzte Methode zu Darstellung des Fermentes hat zweifellos mehrere Vortheile vor der von mir angewendeten (nach Zulkowsky und König); sie ist kürzer und leichter practicabel und ermöglicht eine grössere Ausbeute; allein auch mit der letzteren kann gewiss ein reines Präparat erhalten werden, wenn man den aus der Aethergallerte mit Alkohol erhaltenen Niederschlag einer wiederholten entsprechenden Behandlung mit Wasser und Alkohol unterwirft, was ich bei der voraussichtlich sehr leichten Zersetzbarkeit des Fermentes und da ich, wie aus meinen Angaben ersichtlich, schliesslich ebenfalls auch rein weisse, ganz pulverige Präparate erhielt, absichtlich unterliess, im Vornherein darauf verzichtend, aus den elementaranalytischen Resultaten auch die procentische Zusammensetzung des Fermentes endgültig abzuleiten.

Auch das von mir erhaltene Ferment war stets beträchtlich aschenhaltig, denn ich spreche am Schlusse der vorläufigen Mittheilung von vorzubehaltenden Untersuchungen über die mineralischen Bestandtheile; allein ich hielt mich nach den vorläufigen Versuchen für noch nicht berechtigt, mich über diesen Aschengehalt auszusprechen oder die Elementarzusammensetzung auf aschenfreie Substanz zu berechnen, wodurch die dabei erhaltenen Zahlen wenigstens für den Kohlenstoff und den Wasserstoff den von M. Barth erhaltenen sich jedenfalls mehr nähern würden. Es ist übrigens durchaus noch nicht, wie M. Barth angiebt, erwiesen, dass nicht einige der Aschenbestandtheile zur Zusammensetzung des Fermentes gehören, denn M. Barth theilt mit, dass dieselben, obwohl auch Calcium- und Magnesiumphosphat enthaltend, dennoch gegen ihr sonstiges Verhalten, in

[1]) Diese Berichte XI, 474.
[2]) Ebendaselbst VIII, 796.

die wässerige Lösung des Fermentes übergehen und dass jemehr durch entsprechende Behandlung der Aschengehalt geringer, auch die Wirksamkeit des Fermentes bedeutend geschwächt wird, was Barth der Einwirkung des Alkohols zuschreibt. Es kann diese factische Abschwächung der fermentösen Wirkungen immerhin noch durch etwas Anderes als ausschliesslich durch die direct schädliche Einwirkung des Alkohols verursacht werden, denn Hoppe-Seyler[1]) hat bei dem Hefenferment und v. Gorup-Besanez[2]) bei anderen analogen Fermenten diesen unmittelbar schädlichen Einfluss des Alkohols nicht beobachtet.

Ich kann nicht umhin, hier eine Bemerkung v. Gorup-Besanez's[3]) anzuführen: Bemerkenswerth erscheint der bei allen bis nun überhaupt studirten Fermenten wiederkehrende hohe Aschengehalt, der den Gedanken nahe legt, es möge derselbe nicht blos bei der Hefe ein wesentlicher sein.

Es würde auch, falls gewisse Mineralsubstanzen integrirende Bestandtheile der in allen Pflanzen (sowohl chlorophyllosen als chlorophyllhaltigen) vorkommenden ungeformten Fermente wären, die gewiss wichtige physiologische Prozesse vermitteln, die schon lange erkannte hohe Bedeutung der ersten, des Phosphors, des Kaliums, Calciums und Magnesiums bedeutend aufgehellt.

Betreffs der von M. Barth erwiesenen Löslichkeit des Fermentes in Wasser, in Bezug auf welche er eine so grosse Unrichtigkeit in meinen Angaben zu erblicken scheint, habe ich wörtlich angeführt: In Wasser ist es allem Anschein nach unlöslich und nur in sehr hohem Grade aufquellbar, welcher Zustand höchster Aufquellbarkeit freilich einer Lösung sehr gleich kommt.

In Bezug auf die Gründe, die mich damals zu dieser Annahme veranlassten, obzwar ich die Angabe Hoppe-Seiler's über die Löslichkeit des Fermentes in Wasser kannte, und selbst anscheinend Lösungen erhielt, muss ich auf die betreffende Abhandlung von Zulkowsky und König[4]) verweisen, in welcher dieselben ausführlich dargelegt sind.

Das von mir schliesslich untersuchte Präparat (selbes war, wie aus der vorläufigen Mittheilung ersichtlich, rein weiss und pulverig) zeigte die Millon'sche Reaction; M. Barth findet auf Grund mehrere ganz zweckentsprechenden Versuche, dass sein Ferment frei von Eiweissstoffen war, was nicht bestritten werden soll; da er jedenfalls über ein relativ grösseres Quantum des Fermentes verfügte, so wäre es sehr wünschenswerth gewesen, auch das Resultat dieser nach M.

---

[1]) Diese Berichte IV, 810.
[2]) Ebendaselbst VII, 1479.
[3]) Ebendaselbst VIII, 1511.
[4]) Wiener Sitz-Ber. 71. Bd., pag. 458.

Nencki (Neues Handwörterbuch) empfindlichsten Reaction auf Eiweissstoffe kennen lernen, da hierbei wenigstens zugleich entschieden worden wäre, ob diese Reaction auch vielleicht den Fermenten zukömmt oder nicht.

Barth findet schliesslich auf Grund der dargelegten Eigenschaften und der ermittelten chemischen Zusammensetzung des Fermentes, dass es nicht den Albuminaten zugerechnet werden darf; dasselbe habe auch ich am Schlusse meiner vorläufigen Mittheilung aus ähnlichen Gründen direct ausgesprochen und nicht „geglaubt", wie Hr. Barth angiebt. Ich glaube somit dargethan zu haben, dass die wenigen, in meiner vorläufigen Mittheilung enthaltenen Resultate durchaus nicht so „wesentlich" verschieden sind von den betreffenden Angaben der ausführlichen M. Barth'schen Abhandlung, die sonst unsere Kenntnisse über das invertirende Hefenferment bedeutend erweitert hat.

Leoben in Steiermark, im April 1878.

---

272. E. v. Gerichten: Ueber Chlordinitrocymol, Bromdinitrocymol und das sogenannte feste Nitrocymol.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei vorsichtigem Eintragen von Chlorcymol (Schp. 214°) in Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht bildet sich ein bei nachherigem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser ein als braunes Oel sich abscheidendes Nitroderivat, (wahrscheinlich ein Chlornitrocymol) von stark moschusähnlichem Geruche. Wendet man aber ein Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure an, so scheiden sich aus dem nach dem Eingiessen in kaltes Wasser erhaltenen braunen Oele reichlich kleine Krystalle ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge wurde das Oel von den Krystallen abfiltrirt und letztere durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Der Körper ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Er bildet weissgelbe, monokline Prismen, die sich beim Stehen an der Luft allmälig braun färben unter Annahme eines moschusähnlichen Geruches. In Alkohol gelöst schmelzen sowohl die zuerst als die zuletzt auskrystallisirenden Antheile genau bei 108—109° C. Rasch abgekühlt schmilzt er wieder bei genau derselben Temperatur und erstarrt zwischen 83—80° C. Die Analyse ergab

			Verl. f. $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$
C	46.4 pCt.		46.42 pCt.
H	4.4 -	4.3	4.25 -
Cl	13.4 -	13.6	13.75 -

Der Körper ist demnach Dinitrochlorcymol und zwar ist dasselbe isomer mit dem von Ladenburg dargestellten Dinitrochlorcymol (Schp. 100—101°) aus Dinitrothymol [1]). Bei letzterem steht Cl in Orthostellung zu Propyl, bei ersterem in Ortho zu Methyl.

Dinitrobromcymol wurde ganz in derselben Weise aus Bromcymol (Schp. 228—229°) erhalten, wie das analoge Dinitrochlorcymol. Es bildet schöne, gelblich weisse, monokline Prismen, die unter dem Mikroskope nicht zu unterscheiden sind von denen des eben beschriebenen Dinitrochlorcymols. An der Luft verhält es sich ganz wie das letztere. Sein Schmelzpunkt liegt merkwürdigerweise niedriger als der des analogen Chlorderivats. Er wurde sehr oft bei völlig reiner Substanz und zwar in verschiedenen Krystallisationen einer alkoholischen Lösung bestimmt und stets zu 97—98° C. gefunden. Nach dem Erkalten zeigte der Körper wieder denselben Schmelzpunkt und erstarrte bei 79—77° C. Eine N-Bestimmung wurde von Hrn. stud. chem. R. Luz ausgeführt und ergab 9.81 pCt., verlangt sind 9.24 pCt.; Br wurde gefunden 26.2, 25.9 pCt.; verlangt sind für $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Br$ 26.4 pCt. Br. — Das Dinitrochlorcymol soll zur Grundlage weiterer Untersuchungen, die besonders die Stellung der Nitrogruppen betreffen, gemacht werden und ich behalte mir für die nächste Zeit diesbezügliche Mittheilungen vor.

Im 12. Hefte des vorigen Jahrgangs dieser Berichte p. 1251 gab ich eine kurze Notiz über das auffallende Verhalten des festen Nitrocymols (Schp. 124°) gegen kalte concentrirte Schwefelsäure. Fittica hatte behauptet, dass dabei eine Nitrocymolsulfonsäure entstände vom Schp. 177. Ich habe bei derselben Reaction niemals eine Sulfosäure erhalten können, sondern nur p-Toluylsäure (Schp. 177°) und zwei andere Körper, ein Harz und eine sich mit Fe_2Cl_6 rothfärbende Säure. Ebenso auffallend verhält sich nun dieses sogenannte Nitrocymol beim Kochen mit gewöhnlicher Kalilauge. Es löst sich in letzterer unter Gelbfärbung der Flüssigkeit vollständig auf und aus der erkalteten Lösung scheiden sich auf Zusatz von Schwefelsäure reichlich Flocken von p-Toluylsäure (Schp. 176—177°) aus. Hr. stud. chem. R. Luz untersuchte das Bariumsalz der letztern und fand 33.5 pCt. Ba (auf wasserfreies Salz bezogen). Verlangt sind 33.6 pCt.; H_2O gefunden 7.84; für $(C_6H_4CH_3 . COO)_2Ba + 2H_2O$ verlangt 8.1 pCt. H_2O. — Aus dem Filtrate von der p-Toluylsäure lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine sich mit Fe_2Cl_6 rothfärbende Säure gewinnen, die leicht löslich ist in Wasser und unter dem Mikroskope dieselben Krystallformen zeigt wie die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitrocymol entstandene noch nicht weiter untersuchte Säure. Beide scheinen völlig identisch zu

[1]) Diese Berichte X, 1220.

sein. Die Untersuchung derselben ist augenblicklich im Gange. — Dieses auffallende Verhalten des Nitrocymols (Schp. 124°) veranlasste eine nochmalige Revision der Analysen desselben und es wurde gefunden C = 67.3, 67.5, 67.4 pCt., H = 4.5, 4.7, 4.6, 4.5 pCt. für Nitrocymol sind verlangt C = 67.1 pCt., H = 7.2 pCt.; während also der C-Gehalt auf ein Nitrocymol stimmt, was mich früher selber irreleitete, zeigt der H-Gehalt so bedeutende Abweichungen, dass wohl hier von einem „Nitrocymol" nicht mehr die Rede sein kann. Dass mir kein Körper vorlag, der etwa nicht identisch wäre mit dem von Fittica so oft benützten Nitrocymole, scheint schon daraus hervorzugehen, dass Hr. Aug. Reuter in Rostock, der momentan mit einer Wiederholung der Fittica'schen Untersuchungen über Nitrocymole beschäftigt ist, auf meine Bitte hin das Verhalten seines Nitrocymols vom Schp. 124° gegen kochende Kalilauge prüfte und ebenfalls die Löslichkeit desselben in letzterer und die Bildung einer bei 176° schmelzenden Säure constatiren konnte. Was den N-Gehalt des Nitrocymols anbelangt, so fehlt mir augenblicklich das Material um denselben genügend controlliren zu können. Im Uebrigen ist Hr. Aug. Reuter schon seit längerer Zeit mit den Nitrocymolen beschäftigt und stehen diesbezügliche Mittheilungen wohl in naher Aussicht. Eines aber scheint mir schon jetzt sehr klar zu liegen, nämlich das, dass jene Arbeiten Fittica's, die von diesem vermeintlichen Nitrocymole vom Schp. 124° ausgehend gegen die Kekulé'sche Benzoltheorie sprechende Thatsachen geliefert haben, durch den bedeutend verminderten H-Gehalt dieses merkwürdigen Körpers sehr an Bedeutung verlieren.

Erlangen, den 6. Mai 1878.

---

273. R. Nietzki: Ueber Anilinschwarz.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Vor etwa 2 Jahren habe ich der Gesellschaft Mittheilung über eine Untersuchung des nach dem gewöhnlichen Verfahren mittelst Kaliumchlorat und Kupfer dargestellten Anilinschwarz gemacht.

Ich hatte damals aus den Analysen des Chlorhydrats die Formel $C_{18}H_{15}N_3HCl$ hergeleitet. Fast zur selben Zeit hatte Goppelsröder, unabhängig von mir das durch Electrolyse erhaltene Anilinschwarz untersucht und für das Chlorhydrat die Formel $C_{24}H_{20}N_4HCl$ aufgestellt. Goppelsröders Arbeit erschien zuerst in d. Bullet. d. l. so. ind. d. Mulhouse, und zwar etwas später als die Meinige, kam mir jedoch erst nach einigen Monaten in den Compt. rend. (81, S. 1392) zu Gesicht.

[1]) Diese Berichte IX, 616.

Etwa ½ Jahr darauf publicirte R. Keyser [1]) eine Reihe von Analysen, die er von 4 nach verschiedenen Methoden dargestellten Anilinschwarzsorten gemacht hatte. Er schliesst aus derselben, dass der Anilinschwarzbase die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ (mithin die des Azobenzols) zukäme. Lässt man bei diesen drei Formeln den Säuregehalt unberücksichtigt, so entsprechen sie alle dem einfachsten Ausdruck C_6H_5N. Die Arbeiten von Goppelsröder und Keyser geben somit eine Bestätigung für die von mir zuerst ausgesprochene Ansicht, dass das Anilinschwarz aus Anilin durch Austritt eines Wasserstoffmoleküls entstehe.

In einer kurz vor dem Erscheinen von Keyser's Arbeit geschriebenen, aber erst später im Druck erschienenen Abhandlung [2]), habe ich darauf hingewiesen, dass die Differenzen in den Analysen von Goppelsröder und mir nur in der verschiedenen Art der Behandlung der analysirten Salze zu suchen ist, und dass wir im übrigen beide denselben Körper in Händen hatten, welcher überhaupt den Hauptbestandtheil sämmtlicher Anilinschwarzsorten ausmacht.

Die Salze des Anilinschwarzes zeigen, wie früher schon R. Meyer beobachtete, die Eigenschaft, sowohl beim Waschen mit Wasser, als beim scharfen Trocknen, einen Theil ihres Säuregehaltes zu verlieren.

Ich hatte das Chlorhydrat nach vorheriger Behandlung mit Salzsäure bei 100° getrocknet und fand 11.6—11.8 pCt. Cl. Goppelsröder trocknete bei 110° und fand im Mittel 8.9 pCt. Cl.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass sowohl das von Goppelsröder untersuchte elektrolytische Schwarz, als auch das nach anderen Methoden erhaltene, je nach der beim Trockenen eingehaltenen Temperatur einen ganz verschiedenen Salzsäuregehalt zeigt. Elektrolytisches Anilinschwarz enthielt z. B.

bei 100°	getrocknet	11.8 Cl
- 110	-	9.4 Cl
- 140	-	8.3 Cl
- 160	-	5.5 Cl.

Keyser, dem dieser Umstand nicht entgangen ist, behandelte seine Salze zuerst mit einem Säureüberschuss, und wusch darauf mit Alkohol und Aether ab. Er findet zwischen 15 und 16 pCt. Cl. In welcher Weise er die so behandelten Salze trocknete, giebt er nicht an.

Ich habe in dem auf diese Weise behandelten Anilinschwarzchlorhydrat niemals einen so hohen Chlorgehalt finden können, vorausgesetzt, dass dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Ein wasserhaltiges Produkt kann allerdings noch Säure mechanisch zurückhalten. Auffallend ist, dass Keyser von seinen Anilin-

[1]) Verh. d. Königl. Gewerbemuseums z. Nürenberg.
[2]) Verh. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbefleisses. 1877.

schwarzsalzen keine vollständige Analyse, sondern nur Säurebestimmungen anführt.

Ich fand übrigens in dem im Vacuum getrockneten Chlorhydrat ziemlich constant zwichen 13 und 14 pCt. Cl.

Dass dieses das Maximum von Salzsäure ist, welches die Anilinschwarzbase aufzunehmen im Stande ist, habe ich durch einen Versuch nachgewiesen, der von den erwähnten Einflüssen völlig unabhängig ist. Es wurde Anilinschwarzbase, deren Reinheit durch die Analyse festgestellt war, in abgewogenen Mengen längere Zeit mit titrirter Salzsäure digerirt, und alsdann in einem abfiltrirten Volum durch Zurücktitriren mit $\frac{1}{10}$ Alkali die verbrauchte Säuremenge ermittelt. Verschiedene Versuche mit wässriger Säure in verschiedener Concentration, sowie mit alkoholischer Säure, gaben sehr gut übereinstimmende Resultate, allerdings nur, im Fall eine gewisse Verdünnungsgrenze nicht überschritten war. Vier Versuche entsprechen einem Chlorgehalt des gebildeten Salzes von:

	I.	II.	III.	VI.
Cl	13.8	13.4	13.2	13.7 pCt.

Bei Anwendung von Schwefelsäure wurden unter denselben Umständen jedoch Zahlen erhalten, die viel höher, und sogar für die Keyser'sche Formel noch zu hoch waren.

	I.	II.
H_2SO_4	23.0	22.9 pCt.

Keyser's Formel verlangt 21.2 pCt. H_2SO_4. Die Differenz zwischen Salzsäure und Schwefelsäure lässt jedoch theilweise Bildung eines sauren Salzes vermuthen. Das Anilinschwarz bildet übrigens auch ein Platindoppelsalz. Man erhält dasselbe durch Digeriren des Chlorhydrats mit alkoholischer Platinchloridlösung und Abwaschen mit Alkohol.

Es bildet ein dunkelgrünes, dem Chlorhydrat völlig gleichendes Pulver.

Die Differenzen in dem Platingehalt verschiedener Präparate zeigten jedoch, dass sich dasselbe nicht zur Bestimmung der Molekulargrösse benutzen liess.

Es wurden zwischen 19 und 22 pCt. Pt gefunden.

Durch diese Versuche verliert nun sowohl die von mir aufgestellte Molekularformel, als auch die von Goppelsröder und Keyser jeden sichern Boden.

Ebensowenig liessen sich von der früher von mir dargestellten Sulfosäure analytische Resultate erhalten.

Goppelsröder[1]) beschreibt diese Sulfosäure ohne Erwähnung meiner Arbeit noch einmal, und findet die Zusammensetzung derselben

[1]) Bullet. d. l. Soc. Chim. Mars 1877.

einfach dadurch, dass er der von ihm protegirten Anilinschwarzformel SO_3 anhängt. Analytische Belege für diese Formel bringt er nicht bei.

Ich habe der Gesellschaft früher[1]) über einen blauen Farbstoff Mittheilung gemacht, welcher durch längere Behandlung des Anilinschwarz mit Anilin entsteht. Ich theilte damals nur die analytischen Befunde mit, welche für die zu Grunde liegende Base die Formeln: $C_{36}H_{31}N_5$ und $C_{36}H_{33}N_5$ unentschieden liessen.

Ueber die Bildung des Körpers, welcher unter Austritt von Ammoniak erfolgt, hatte ich damals noch keine bestimmte Ansicht.

Ich habe später[2]) die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Base die ebenfalls noch mit den Analysen in Einklang zu bringende Formel $C_{36}H_{29}N_5$ zukäme, und dass das Anilinschwarz selbst dem Molekül $C_{30}H_{25}N_5$ entspräche.

Der blasse Körper wäre alsdann als einfach phenylirtes Anilinschwarz aufzufassen, und seine Bildung nach der Gleichung:

$$C_{30}H_{25}N_5 + C_6H_7N = C_{36}H_{29}N_5 + NH_3$$

erklärt.

Der Säuregehalt der Anilinschwarzsalze lässt sich gut damit in Einklang bringen, wenn man dieselbe als zweisäurig annimmt.

Das Chlorhydrat $C_{30}H_{25}N_5(HCl)_2$ verlangt 13.4 pCt. Cl, was dem gefundenen Mittel ziemlich genau entspricht.

Ich habe nun die blaue Base mit grösserer Sorgfalt gereinigt, und bei der Analyse Zahlen erhalten, welche obiger Formel wirklich am nächsten kommen, wenn dieselben auch kaum über zwei Wasserstoffatome zu entscheiden im Stande sind. Ich gebe hier zu den früher gefundenen Zahlen noch die Analyse der freien Base, welche bei 110° getrocknet wurde.

	Theorie für $C_{36}H_{29}N_5$	Versuch I.	II.	III.
C	81.35	81.05	81.16	—
H	5.46	5.68	5.76	—
N	13.18	—	—	13.74.

Die Gegenwart von 5 Stickstoffatomen ging schon deutlich aus den früheren Analysen der Salze hervor, und lässt sich kaum auf andere Weise ungezwungen erklären.

Ich versuchte nun das Anilinschwarz zu äthyliren und zu acetyliren. Jodäthyl verwandelt die schwarze Base in ein grünes Jodhydrat. Dasselbe ist jedoch eben so unlöslich wie der ursprüngliche Körper, und es sind somit keinerlei Garantien für eine vollständige Umwandlung vorhanden. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt

[1]) Diese Berichte IX, 1168.
[2]) Verh. d. V. z. B. d. Gewerbfl. l. c.

sich das Anilinschwarz in ein hellgraues Pulver, welches sowohl in concentrirter Schwefelsäure als in Anilin völlig unlöslich ist.

Die Analyse stimmte ziemlich gut auf die Formel

$$C_{30} H_{23} N_5 (C_2 H_3 O)_2$$

	Theorie	Versuch	
C	75.69	74.98	75.43
H	5.38	5.87	5.20.

Der Werth dieser Zahlen wird abgeschwächt durch den Umstand, dass die in Frage kommenden Formeln im Kohlenstoffgehalt zu wenig differiren.

Ich theilte früher (l. c.) mit, dass dem rohen Anilinschwarz stets eine Substanz beigemengt sei, die sich von demselben durch die Eigenschaft unterscheidet, sich mit blauvioletter Farbe in Chloroform zu lösen. Ich sprach damals schon die Vermuthung aus, dass hier ein homologer Körper vorliege.

Es gelang auch leicht diesen Körper durch Oxydation von Orthotoluidinsalzen darzustellen.

Die Salze dieser Base sind grün, wie die des Anilinschwarz, die Base selbst blauviolett, etwas in Alkohol und mit grosser Leichtigkeit in Chloroform und Anilin löslich. Säuren fällen aus der Chloroformlösung das grüne Salz. Letzterer Umstand wurde zur Reinigung des Körpers benutzt. Die Analyse der Base entsprach der Bruttoformel $C_7 H_7 N$.

	Theorie	Versuch
C	80.00	80.07
H	6.66	6.40.

Interessant ist das Verhalten des Anilinschwarz gegen reducirende Agentien.

Kocht man die fein zertheilte Base mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge, so tritt die bekannte Erscheinung ein, dass sich das Produkt entfärbt, in der Luft jedoch augenblicklich wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. In diesem Falle ist jedoch der farblose Körper eben so unlöslich wie der gefärbte.

Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, oder einer sauren Zinnchlorürlösung entfärbt sich das Anilinschwarz ebenfalls. Der entstehende bräunlich grüne Körper verwandelt sich jedoch nur sehr langsam in das grüne Salz, nach vorhergehender Behandlung mit Alkalien jedoch, sehr schnell in die schwarze Base.

Kocht man das Anilinschwarz anhaltend mit Zinn und Salzsäure oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) und gewöhnlichem Phosphor, so tritt eine tiefer greifende Zersetzung ein. Ein grosser Theil geht in Lösung, während zähe, harzartige Produkte zurück bleiben, die noch immer einen grossen Theil des unveränderten Leukokörpers einschliessen, und der Reaktion entziehen.

Durch Ausschütteln des alkoholisch gemachten, löslichen Antheils mit Aether, liessen sich zwei Basen erhalten, welche sich durch die ungleichen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Sulfate trennen liessen.

Aus der heissen wässrigen Lösung eines Gemenges krystallisirte ein schwefelsaures Salz in langen, dünnen, in Wasser sehr schwerlöslichen Nadeln, während ein Anderes in den ersten Mutterlaugen blieb, und daraus durch Zusatz von Alkohol in Form von farblosen Blättchen gefällt wurde. Letzteres erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als ein schwefelsaures Phenylendiamin.

	Theorie für $C_6H_8N_2 . H_2SO_4$	Versuch
H_2SO_4	47.52	47.22.

Die daraus abgeschiedene Base schmolz bei 140° C. und gab beim Oxydiren reichlich Chinon. Es unterlag somit keinem Zweifel, dass hier der von Hofmann als β-Phenylendiamin bezeichnete, gegenwärtig als Paradiamidobenzol aufgefasste Körper, vorlag.

In Bezug auf den Schmelzpunkt muss ich bemerken, dass ich denselben übereinstimmend mit Hofmann und Hobrecker zu 140° fand, während derselbe von anderen Chemikern zu 147° C. angegeben wird.

Das schwer lösliche Sulfat bildet lange, seideglänzende Nadeln. Es wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt, nahm jedoch beim Trocknen an der Luft, namentlich bei höherer Temperatur, eine grünlich graue Färbung an.

Die wässrige Lösung wurde durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. intensiv dunkelgrün gefärbt. Beim Erwärmen verschwand diese Färbung, und es trat ein starker Chinongeruch auf.

Durch Abwaschen des Sulfats mit wässrigem Ammoniak wurde eine in kaltem Wasser schwierig, in heissem leichtlösliche Base erhalten. Dieselbe krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in federartigen, farblosen Blättchen, die sich an der Luft röthlich färben. Sie schmilzt bei 155° C (uncorr.) und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Analyse des bei 120° im Kohlensäurestrom getrockneten Sulfats führten zu der Formel: $C_{12}H_{13}N_3 . H_2SO_4$.

	Theorie	Versuch					
C	48.49	48.39	48.59	—	—	—	—
H	5.05	5.46	5.35	—	—	—	—
N	14.14	—	—	14.28	—	—	—
H_2SO_4	32.99	—	—	—	32.78	33.09	32.64

Durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid wurde ein, in farblosen, büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat erhalten. Dasselbe ist in Wasser wenig, in Alkohol und Eisessig

leicht löslich und schmilzt bei 239° C (uncor.). Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$.

	Theorie	Versuch	
C	67.80	67.77	—
H	6.00	6.49	—
N	14.83	—	15.07.

Durch Verseifen des Acetylderivats mit concentrirter Salzsäure wurde das Chlorhydrat in Gestalt farbloser, in Wasser leicht löslicher Blättchen erhalten. Beim Versetzen seiner Lösung mit Platinchlorid schieden sich feine, röthlich graue Nadeln eines ziemlich leicht zersetzlichen Platinsalzes von der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_{13}N_3(HCl)_2PtCl_4$$

aus.

	Theorie	Versuch
Pt	32.40	32.02

Die übrigen Salze der Base waren leicht löslich und daher schwer zu reinigen.

Nach der Formel des Körpers könnte derselbe ein Triamido-Diphenyl sein, wenn nicht die Zweisäurigkeit der Base, sowie die Bildung eines Diacetylderivats die Annahme dreier Amidogruppen unwahrscheinlich machte.

Um etwas über die Constitution derselben zu erfahren, studirte ich zunächst das Verhalten gegen salpetrige Säure. Wurde das in Wasser suspendirte Sulfat mit salpetriger Säure behandelt, so ging es völlig in Lösung.

Es war hier eine Diazoverbindung entstanden, deren Sulfat durch Abscheiden mit Alkohol und Aether als leichtlösliche Krystallmasse erhalten wurde. In wässriger Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, lieferte dasselbe einen goldgelben, aus haarförmigen Nadeln bestehenden Niederschlag eines Platindoppelsalzes. Dasselbe verpuffte beim Erhitzen, beim Trocknen im Vacuum färbte es sich oberflächlich dunkelgrün. Es wurde deshalb mit Alkohol und Aether abgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$C_{12}H_7N_5(HCl)_2PtCl_4 + H_2O.$$

	Theorie		Versuch	
C	22.11	22.19	—	—
H	1.70	2.17	—	—
N	10.75	—	11.20	—
Pt	30.41	—	—	30.15.

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass hier zwei Stickstoffatome an der Bildung des Diazokörpers betheiligt, das dritte intact geblieben ist. Dem entsprach die Zersetzung, welche das Sulfat der Diazover-

bindung mit siedendem Alkohol erfuhr. Es wurden hier farblose, angenehm rosenähnlich riechende Blättchen erhalten. Dieselben schmolzen bei 54° C und färbten sich mit Salpetersäure prachtvoll blau, wodurch sie mit völliger Sicherheit als Diphenylamin charakterisirt wurden.

Demnach unterliegt es wohl kaum einen Zweifel, dass die Base als ein Diamidodiphenylamin:

$$NH_2 \cdots C_6H_4 . NH . C_6H_4 \cdots NH_2$$

aufgefast werden muss.

Die Bildung von Chinon bei der Oxydation zeigt ferner, dass hier in den Benzolresten die Parastellen besetzt sind.

Da diese Base aus dem Anilinschwarz neben Phenylendiamin, und diese zwei Körper in ziemlich gleicher Menge entstehen, so könnte man dieses als einen Beweis für die Existenz von 5 Stickstoffatomen im Molekül desselben ansehen. Es lag aber ebenso nahe, dass hier das Produkt einer secundären Reaktion vorlag. Phenylendiamin könnte sich ebenso nach der Gleichung: $(C_6H_8N_2)_2 = C_{12}H_{13}N_3 + NH_3$ umsetzen, ähnlich wie dies bei der Bildung von Diphenylamin aus Anilin der Fall ist.

Ich habe nun eine solche Umsetzung unter den vorliegenden Bedingungen nicht constatiren können, muss trotzdem aber diese Frage noch unentschieden lassen. Nimmt man nun an, dass das Anilinschwarz gradauf in diese beiden Basen gespalten wird, so müssen zwei Benzolreste als solche ausgeschieden werden, es muss als drittes Produkt demnach ein Kohlenwasserstoff auftreten.

$$C_{30}H_{25}N_5 + 4H = C_{12}H_{13}N_3 + C_6H_8N_2 + 2(C_6H_4).$$

Die beiden C_6H_4 Reste könnten vor allem unter dem Einflusse des nascenten Wasserstoffs zu Diphenyl zusammentreten.

In den bei der Reduktion entstehenden theerartigen Produkten sind nun unzweifelhaft Kohlenwasserstoffe vorhanden, dieselben scheinen jedoch complicirterer Natur zu sein, und es ist bis jetzt nicht gelungen, daraus einen analysirbaren Körper abzuscheiden. Goppelsröder stellte in seiner Arbeit über das elektrolytische Anilinschwarz für dasselbe eine Constitutionsformel auf, theilt leider jedoch die Thatsachen nicht mit, aus denen er dieselbe herleitet. Er stellt 4 Phenylengruppen in einen Ring und bewirkt die Bindung derselben durch 4 Imidgruppen.

Diese Anordnung, welche übrigens nichts anderes ist, als eine Modification des in Kekulé's Lehrbuch vertretenen Rosanilin-Schema's, hat den unstreitigen Vortheil, dass man derselben soviel Anilinreste einverleiben kann, als man gerade nöthig hat, sie liesse sich desshalb auch für alle andern hier in Frage kommenden Formeln verwenden.

Das Aufstellen einer Constitutionsformel für einen Körper, dessen Molekulargrösse noch als nicht mit Sicherheit bekannt angesehen

werden muss, ist immerhin etwas verfrüht, trotzdem lassen sich aus den zuletz mitgetheilten Thatsachen einige Schlüsse auf die Constitution der Substanz ziehen.

Die Bildung von Diamidodiphenylamin und namentlich von Phenylendiamin zeigt deutlich, dass hier wenigstens theilweise die Bindung durch den Stickstoff bewirkt wird. Es erinnert dieser Umstand, sowie viele Eigenschaften des Anilinschwarz an die Amidoazoverbindungen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass es zu letzteren in naher Beziehung steht. Wie diese bildet es durch Wasser zerlegbare Salze, durch Oxydation geht es in ziemlich glatter Weise in Chinon über. Ferner könnte die Eigenschaft, einen durch Oxydation wieder glatt in die ursprüngliche Verbindung überführbaren Leukokörper zu bilden, mit der Existenz einer Azogruppe zusammenhängen, welche durch Wasserstoffaufnahme in die Hydrazogruppe übergeht.

Der durch die Einwirkung von Anilin entstehende blaue Farbstoff gehört alsdann wahrscheinlich der Gruppe der Induline an, und steht zum Anilinschwarz in derselben Beziehung, wie das Azodiphenylblau zum Amidoazobenzol.

Ueber den Bildungsprocess des Anilinschwarz ist in letzter Zeit soviel geschrieben worden, dass hier kaum noch etwas zu sagen bleibt. Das Anilinschwarz bildet sich bei Einwirkung fast aller Oxydationsmittel auf Anilinsalze in saurer Lösung. Dass hier die Gegenwart von Metallsalzen nicht durchaus nöthig ist, hat Rosenstiehl[1]) wieder neuerdings bewiesen. Mit Hinblick auf die Arbeit von Fritzsche,[2]) dem die erste Entdeckung des Körpers zufällt, ist diese Thatsache nicht neu.

Der Umstand, dass das Orthotoluidin bei der Oxydation einen durchaus analogen Körper bildet, lässt vermuthen, dass das Anilinschwarz der Repräsentant einer ganzen Reihe von ähnlichen Basen ist. Das Toluidinderivat liefert, wie ich früher mittheilte, bei der Oxydation Toluchinon, die Condensation findet also gleichfalls an den Parastellen statt.

Das Paratoluidin gab unter ähnlichen Umständen Produkte, welche zu den Obigen in keinerlei Beziehungen zu stehen scheinen.

Ich muss hier noch eines Einwirkungsproduktes der Chromsäure auf das Anilinschwarz erwähnen, welches in der Technik unter dem Namen „des nicht nachgrünenden Schwarz“ bekannt ist.

Behandelt man die Anilinschwarzbase oder auch ein Salz derselben mit Kaliumbichromatlösung, so entsteht ein violettschwarzes Produkt, welches durch verdünnte Säuren nicht mehr grün gefärbt

[1]) Bull. d. l. soc. chim. 1876, p. 356.
[2]) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, S. 202.

wird. Dasselbe zeigt viel Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Base, beim Reiben nimmt es jedoch einen etwas gelblichen Metallglanz an.

Auch hier hilft sich Goppelsröder über die mit der experimentellen Untersuchung des Körpers verbundenen Schwierigkeiten hinweg, indem er dem Anilinschwarz ein Sauerstoffatom hinzuaddirt, und diese Formel dem vorliegenden Produkt vindicirt. Ich habe nun gefunden, dass dieser Körper stark chromhaltig ist. Auf dem Platinblech erhitzt, verglimmt er lebhaft, und hinterlässt eine bedeutende Menge von Chromoxyd. Behandelt man ihn mit einer wässrigen Schwefligsäurelösung, so erhält man das ursprüngliche grüne Anilinschwarzsalz, während Chromoxyd in Lösung geht.

Es schien demnach Chromsäure als solche darin vorhanden zu sein. Um dies nachzuweisen, behandelte ich das Produkt mit titrirter Schwefligsäurelösung, und bestimmte durch Zurücktitriren mit Jod die davon verbrauchte Menge. Es zeigte sich nun, dass diese, auf Chromsäure berechnet, genau mit dem durch Verbrennen des Produktes, und Wägen des Chromoxyds ermittelten Chromgehalt, übereinstimmte.

	Gefunden als Cr_2O_3	durch Titriren
CrO_3	8.17 pCt.	8.33 pCt.

Ich schliesse daraus, dass das nichtnachgrünenden Schwarz nichts anderes ist als das Chromat der Anilinschwarzbase.

Ich setze diese Untersuchung weiter fort.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

274. R. Nietzki: Zur Darstellung des Chinons.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wie ich früher mittheilte,[1]) liess sich Hydrochinon in sehr ergiebiger und bequemer Weise durch Oxydation des Anilins darstellen.

Ich habe dieses Darstellungsverfahren seither weiter ausgebildet, so dass es bei günstig verlaufenen Operationen gelingt 50 pCt. des angewandten Anilins an Hydrochinon zu gewinnen.

Grössere Schwierigkeiten hat mir die Darstellung des Chinons bereitet. Treibt man nämlich aus dem bei Oxydation des Anilins erhaltenen Produkt das Chinon mit Wasserdampf über, so beträgt die Ausbeute im günstigen Falle 10 pCt., ist jedoch, namentlich wenn man im Grossen arbeitet, gewöhnlich viel geringer. Im Besitz grösserer Mengen von Hydrochinon, versuchte ich nun die Chinondarstellung aus diesem Material. Dabei fand ich nun, dass wenn man dasselbe mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat oder Braunstein und

[1]) Diese Berichte X, 1934 und 2005.

Schwefelsäure destillirt, die Chinonausbeute circa 75 pCt. der theoretischen [1]) beträgt, so lange man mit einigen Decigrammen arbeitete. Bei Verarbeitung von einigen Grammen wurden nur 25 pCt. im grössern Maasstab noch weniger erhalten.

Dieser Misserfolg brachte mich auf die Vermuthung, dass das Chinon in der Hitze durch die Oxydationsmittel weiter verändert wird.

In der That erhielt ich, als ich abgewogene Chinonmengen unter ähnlichen Bedingungen destillirte, nur einen kleinen Theil zurück. Aus dem Destillationsrückstand liess sich, falls kein grosser Ueberschuss des Oxydationsmittels zugesetzt war, mit Aether Hydrochinon ausziehen, während gleichzeitig braune, harzartige Produkte gebildet waren.

Auch als Chinon für sich mit Wasserdampf destillirt wurde, fand ein erheblicher Verlust statt. Auch hier blieb neben dem erwähnten braunen Körper, Hydrochinon im Rückstand.

Das Chinon scheint sich somit unter Wasserstoffabspaltung zu condensiren, während gleichzeitig ein Theil davon in Hydrochinon verwandelt wird.

Es ist einleuchtend, dass dieser Process bei Gegenwart wasserstoffentziehender Mittel noch leichter stattfindet, und dass hier nur dann Hydrochinon auftritt, wenn jene verbraucht sind.

Der Umstand, dass bei Verarbeitung kleiner Mengen das Chinon dieser Einwirkung schneller entzogen wurde, erklärt die verhältnissmässig grössere Ausbeute.

Der ganze Kunstgriff der Chinondarstellung besteht nun darin, dass man das Ueberdestilliren vermeidet, und statt dessen das Produkt mit Aether ausschüttelt.

Versetzt man eine Hydrochinonlösung in der Kälte mit überschüssigem Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so erhält man durch Ausschütteln mit Aether, und Verdampfen desselben, Chinon in fast theoretischer Menge. Ebenso lässt sich dasselbe aus dem Oxydationsprodukt des Anilins gewinnen.

In Bezug auf die für das Hydrochinon gegebene Vorschrift, habe ich gefunden, dass es vortheilhaft ist, die dort angegebene Wassermenge zu verdoppeln. Man nimmt auf 1 Theil Anilin 8 Theile Schwefelsäure und 30 Theile Wasser. In das erkaltete Gemisch trägt man in kleinen Quantitäten das gepulverte Bichromat ein, und sorgt dafür, dass keine fühlbare Temperaturerhöhung stattfindet. Zuerst scheidet sich grünes Anilinschwarz aus, dessen Farbe gegen das Ende der Operation in ein tiefes Blauschwarz umschlägt. Nach weiterem Zusatz löst sich Alles zu einer braunen Flüssigkeit. Man verbraucht

[1]) Ich bediente mich zur Feststellung der Ausbeute des diese Berichte X, S. 2008 mitgetheilten Titrirverfahrens.

zur Erreichung dieses Punktes etwa 2½ Theile Kaliumbichromat. Für die Darstellung von Hydrochinon unterbricht man den Process durch Einleiten von schwefliger Säure, oder bequemer durch Zusatz eines Sulfits. Will man Chinon darstellen, so fügt man noch 1 Teil Kaliumbichromat hinzu, lässt einige Stunden stehen, und erwärmt schliesslich auf circa 35° C.

Schüttelt man mit Aether aus, so krystallisirt aus den durch Destillation eingeengten Auszügen Chinon in goldgelben Blättern heraus, welches nach einfachem Abpressen fast rein ist. Die ätherischen Mutterlaugen verarbeitet man zweckmässig auf Hydrochinon. Die Ausbeute ist eine ausserordentlich günstige. Die in den ätherischen Auszügen vorhandene Chinonmenge betrug, wie durch Titration festgestellt wurde, nicht weniger als 68 pCt. vom angewandten Anilin.

Aus 50 Gr. Anilin erhielt ich 25 Gr. fast reiner Chinonkrystalle, während noch ein erheblicher Antheil in den Aetherlaugen zurückblieb.

Das so erhaltene Chinon erhält fast immer Spuren von Chinhydron und ist dann etwas dunkel gefärbt. Völlig lässt es sich davon nur durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf befreien, eine Operation, die immer einen grossen Verlust mit sich bringt.

Für die meisten Zwecke dürfte übrigens das Rohprodukt genügend rein sein.

Auf dieselbe Weise lässt sich aus dem Orthotoluidin das Toluchinon darstellen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

275. C. Liebermann: Bemerkung über Violaceïn und Eupitton.

(Eingegangen am 17. Mai.)

In Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie für 1878, Seite 940 finde ich folgende Stelle:

„A. Grätzel (Eingelaufen am 22. Mai 1877), dem wir die wichtige und ohne Zweifel auch folgenreiche Entdeckung eines blauen „Farbstoffs aus dem Holztheer verdanken, ist nicht mit allen Ergebnissen der von C. Liebermann (vgl. Jahresbericht 1876, S. 1034) „ausgeführten Untersuchung seines Farbstoffes einverstanden und „äussert sich demgemäss in folgender Weise: „Es ist meine Meinung, „dass Liebermann meinen neuen Farbstoff, den ich mit Violaceïn „bezeichnet habe, durch die Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff reducirt und einen andern Körper erhalten hat, den „er mit Eupitton bezeichnet, der aber weder etwas mit Violaceïn, noch „weniger aber mit dem Reichenbach'schen Pittakall, welches ich

[1]) Diese Berichte X, 2005.

„ebenfalls in kleineren Quantitäten dargestellt habe, gemein hat. Es „geht dies schon aus dem Umstande hervor, dass eine Reduction des „Violaceïns hatte stattfinden müssen, weil beim Erkalten des alkoho„lischen Filtrats sich krystallisirter Schwefel abgesetzt hat. Nach dem „Verhalten dieser beiden Körper scheint mir Pittakall ein höheres „Oxydationsprodukt des Violaceïns und letzteres wieder ein höheres „Oxydationsprodukt des Eupittons zu sein. Das Violaceïn ist nicht „krystallisirbar für sich zu erhalten, sondern schmilzt im Wasser„bade"" u. s. w.

Zur Vermeidung von Irrthümern muss ich hierzu bemerken:

1) Ich habe nirgends [1]) angegeben, dass Violaceïn und Eupitton identisch seien. Vielmehr habe ich in meiner Notiz den Namen Violaceïn überhaupt nicht gebraucht, weil es mir nicht räthlich schien, die mir damals von Hrn. Grätzel unter dieser Benennung zugestellten, wie auch in meiner Notiz angegeben, braunen, erdigen, höchst unreinen und nur wenige Procente Farbstoff enthaltenden, Massen mit einem eigenen Namen zu belegen. Weil es mir damals keineswegs auf die auch Hrn. Grätzel nicht erwünschte Beschreibung des „Violaceïns", sondern lediglich auf das von mir aufgefundene und mit dem Pittakall in naher Beziehung stehenden Eupitton ankam, habe ich sogar die Erwähnung des zweiten harzigen, dem Eupitton in mancher Hinsicht ähnlichen aber nicht rein zu erhaltenden Farbstoffs, welcher sich in der Masse vorfand und der wohl der von Grätzel jetzt unter Violaceïn verstandene sein mag, unterlassen. Hiernach dürfte es klar sein, dass und warum Eupitton kein Violaceïn ist.

2) Der Hinweis Grätzels auf den von mir bei der Reinigung des Eupittons, aus der Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, in geringer Menge gefundenen Schwefel begründet noch keineswegs die Auffassung des Eupittons als Reductionsproduct des „Violaceïns", da die Anwesenheit des Schwefels sich durch das Stehen schwefelwasserstoffhaltiger Lösungen an der Luft und vielleicht durch die Bildung einer wieder in Eupitton zurückgehenden geringen Menge Leucoverbindung zur Genüge erklärt.

3) Auch die Identität von Eupitton und Pittakall habe ich nicht behauptet, vielmehr habe ich gerade der Nichtidentität wegen meiner Substanz den Namen Eupitton gegeben. Dagegen glaube ich sicher das Verhältniss nachgewiesen zu haben, in dem Eupitton und Pittakall zu einander zu stehen. Wenn Hr. Grätzel andrer Meinung ist, und zwar einmal, dass Eupitton und Pittakall „nichts mit einander gemein" haben, das andre Mal, dass sie gegenseitige Oxydationsstufen seien, so sollte er seine Behauptungen doch wenigstens durch Beibringung von Thatsachen zu stützen versuchen. Die Bemerkung

[1]) Siehe die betreffende Notiz. Diese Berichte IX, 334.

allein, dass er Reichenbachs Pittakall „in kleineren Quantitäten" dargestellt habe, genügt zur Widerlegung meiner Angaben wohl nicht.

Was übrigens den oben citirten einleitenden Satz anbetrifft, so muss ich die technische Wichtigkeit des „Violaceïns", vorläufig bezweifeln.

---

276. C. Councler: Ueber einige neue Borverbindungen.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Aethylenmonoborat.

Leitet man in reines Aethylenglycol gasförmiges Borchlorid, so entweicht Chlorwasserstoff, die Flüssigkeit trübt sich und wird bald so zähe, dass sie dem Borchloridgas den Eintritt nicht mehr gestattet. Man führt alsdann die Reaction zu Ende, indem man einen Ueberschuss von flüssigem Borchlorid zugiebt; hierbei entweicht Salzsäuregas in Strömen. Das gebildete Produkt löst sich fast gar nicht in absolutem Aether, dagegen vollständig, wenn auch langsam, in reinem Chloroform; es kann daher durch Auflösen in dieser Flüssigkeit, Filtriren und Verdampfen im Vacuum gereinigt werden. Man erhält so eine feste, gelblichweisse Masse, die sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Blättchen bestehend erweist. Durch Hitze wird dieselbe allmälig erweicht; die Temperatur der Tropfenbildung ergab sich aus 3 Bestimmungen im Mittel = 161.7°; der Erstarrungspunkt liegt viel tiefer. Wasser oder feuchte Luft zersetzt den Körper in Borsäure und Glycol. Er ist selbst nicht brennbar, färbt aber sogar die leuchtende Gasflamme stark grün. Obwohl ein Ueberschuss von Borchlorid angewendet worden war, zeigte die Analyse, dass der Triäthylenmonoborsäureäther entstanden war:

$$3C_2H_4(OH)_2 + BCl_3 = B(OC_2H_4OH)_3 + 3HCl.$$

Es greift also Borchlorid, ähnlich wie Chlorwasserstoff, nur das eine Hydroxyl des Aethylenalkohols an.

Verbrennung: 0.1945 Gr. Substanz gaben 0.263 CO_2 = 0.072 C = 37.02 pCt. C und 0.130 H_2O = 0.01444 H = 7.43 pCt. H.

Borbestimmung (nach Marignac):

I. 0.2515 Gr. gaben 0.043 B_2O_3 = 0.014 B = 5.57 pCt. B.
II. 0.068 - - 0.0123 B_2O_3 = 0.00387 B = 5.69 - B.

	Berechnet für $(C_2H_4\begin{smallmatrix}OH\\O\end{smallmatrix})_3B$	Gefunden I.	II.	III.
C	37.11	37.02	—	—
H	7.73	7.43	—	—
B	5.67	—	5.57	5.69

Isopropylborat.

Die Siedepunkte der bisher dargestellten Borsäureäther, in welchen das Bor dreimal mit der Gruppe (OC_nH_{2n+1}) verbunden erscheint, zeigen die eigenthümliche Regelmässigkeit, dass je zwei derselben um die dreifache Differenz auseinander liegen, welche die Siedepunkte der beiden zugehörigen [die Gruppe (OC_nH_{2n+1}) nur einmal enthaltenden] Alkohole ergeben; es siedet z. B.

Aethylalkohol bei	78 °;
normaler Propylalkohol -	96.5°
Differenz	18.5°.

Aethylborat siedet bei 119°, normales Propylborat 3 × 18.5° höher, sonach bei 174.5°; Cahours[1]) fand 172—175°. Isobutylalkohol siedet bei 109°, 31° höher als Aethylalkohol, Isobutylborat[2]) bei 212°, d. h. 3 × 31° höher als Aethylborat u. s. f. Selbst der Gährungsamylalkohol, der nach neueren Untersuchungen ein Gemisch von 3 Isomeren ist, folgt dieser Regelmässigkeit; er siedet bei 129 bis 130°, also 51—52° höher als Aethylalkohol; der zugehörige Borsäureäther siedet 3 × 51—52° höher als Aethylborat, d. h. bei 272 bis 275°; Ebelmen und Bouquet fanden 270—275°[3]). — Es war von Interesse, zu wissen, ob auch secundäre Alkohole von der Formel $C_nH_{2n+1}OH$ dies Verhalten zeigten. Der Isopropylalkohol siedet bei 85°, also nur 7° höher als Aethylalkohol; ich glaubte danach den Siedepunkt des Isopropylborats auf 119° (Siedepunkt des Aethylborats) + 3 × 7°, d. h. 140°, vorausberechnen zu können. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Das aus reinem Isopropylalkohol und Borsäureanhydrid durch Erhitzen auf 110—120° dargestellte und mittelst fractionirter Destillation rein erhaltene Isopropylborat zeigt in der That den (corr.) Siedepunkt 140°. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die dem Aethylborat in sämmtlichen Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Verbrennung: 0.1615 Gr. Subst. gaben 0.343 CO_2 = 0.0935 C = 57.89 pCt. C und 0.1675 H_2O = 0.0186 H = 11.52 pCt. H.

Borbestimmung: 0.324 Gr. Subst. gaben 0.0595 B_2O_3 = 0.0187 B = 5.77 pCt. B.

	Berechn. f. $(C_3H_7O)_3B$	Gefunden	
C	57.45	57.89	—
H	11.17	11.52	—
B	5.85	—	5.77.

Es liegt nahe, aus der oben angegebenen Siedepunktsregelmässigkeit weitere Schlüsse über die Natur des Elementes Bor zu ziehen; ich behalte mir dieselben jedoch vor, da entscheidende experimentelle Beweise zur Zeit noch fehlen.

---

[1]) Compt. rend. 76, 1388. [2]) Diese Berichte X, 1656.
[3]) Ann. ch. phys. [3], 16, 129.

Einwirkung von Borsäureanhydrid auf (secundären) Caprylalkohol.

Käuflicher Caprylalkohol wurde durch fractionirte Destillation von fremden Beimengungen befreit, bis der Siedepunkt (180°) und die Analyse denselben als rein erwiesen.

	Berechnet	Gefunden	
C	73.85	73.82	73.58
H	13.85	—	13.63.

Erhitzt man solchen reinen Caprylalkohol im zugeschmolzenen Glasrohr mit Borsäureanhydrid auf 170°, so scheint sich Caprylborat zu bilden; destillirt man nach dem Erkalten den Röhreninhalt in einer Wasserstoffatmosphäre, so geht nur wenig über, selbst wenn man auf bedeutend mehr als 200° erhitzt. Im Vacuum lässt sich das gewonnene Produkt destilliren; hierbei zersetzt es sich jedoch unter Bildung übelriechender Produkte. So gelang es nicht, das Caprylborat rein zu erhalten. — Wird der Röhreninhalt dagegen in einem lufthaltigen Raume destillirt, so geht Methylhexylketon über, während Borsäure hinterbleibt. Wahrscheinlich sind dies die Oxydationsprodukte des Caprylborats. Das Keton wurde erkannt an seinem Siedepunkte (171°), seiner charakterischen, schon durch heisses Wasser zersetzbaren Doppelverbindung mit saurem schwefligsauren Natron, endlich durch die Analyse.

0.169 Gr. gaben 0.4625 CO_2 = 0.1261 C = 74.62 pCt. C und 0.190 H_2O = 0.0211 H = 12.48 pCt. H.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.62
H	12.50	12.48.

Auch aus dem käuflichen Caprylalkohol, der kein Methylhexylketon enthält, lässt sich dasselbe auf diesem Wege in Menge gewinnen, und zwar sehr rein, wie folgende durch Verbrennungen erhaltenen Zahlen zeigen:

	Berechnet	Gefunden			
C	75.00	74.62	74.55	75.30	74.67
H	12.50	12.77	12.48	12.95	12.89.

Im Mittel aus 4 Versuchen:

C	74.79 pCt.
H	12.77 -

Boroxytrichlorid $BOCl_3$.

Als Nebenprodukt bei der Bereitung von flüssigem Borchlorid erhielt ich häufig eine gelbgrüne Flüssigkeit, die ich anfänglich für unreines Borchlorid hielt. Da dieselbe jedoch auch beim Erhitzen auf 100° keine Dämpfe ausgiebt, somit leicht von jeder Spur noch vorhandenen Borchlorids getrennt werden kann, untersuchte ich dieselbe

genauer und fand, dass sie eine chemische Verbindung ist, welcher die Formel $BOCl_3$ zukommt.

Analyse I: 0.299 Gr. gaben 0.968 AgCl = 0.2395 Cl = 80.10 pCt. Cl.

Analyse II: 0.51525 Gr. gaben 0.127 Gr. B_2O_3 = 0.040 B = 7.76 pCt. B.

	$BOCl_3$ verlangt	Gefunden
B	8.24	7.76
Cl	79.78	80.10.

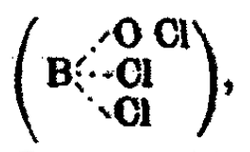
Beim Erhitzen zerfällt der Körper in Borchlorid, Chlor und Borsäureanhydrid. Da keine anderen Zersetzungsprodukte auftraten, dürfte dieses Zerfallen nach der Gleichung:

$$3BOCl_3 = B_2O_3 + BCl_3 + 3Cl_2$$

vor sich gehen. Mit Wasser zersetzt sich der Körper nur langsam, und man erhält Borsäure, Salzsäure und (gelöstes) Chlor.

Die Umstände, unter welchen dieser Körper entsteht, kann ich nicht genau angeben. Meist erhielt ich ihn, wenn ich mit wenig Kohle gemengtes Borsäureanhydrid in einem nicht zu langsamen Chlorstrome erhitzte und das gewonnene Gas durch eine in einer Kältemischung befindliche Glasröhre passiren liess. Es verdichtete sich neben Borchlorid das Boroxytrichlorid; verjagte ich das Borchlorid durch Wärme, so blieb $BOCl_3$ zurück. Doch gelang die Darstellung auf diesem Wege nicht immer.

Da die hohe Temperatur der Entstehung dieses Körpers die Annahme nicht zulässt, dass derselbe den Rest der unterchlorigen Säure enthalte



so dürfte die Existenz des Boroxytrichlorids ein Beweis dafür sein, dass das Bor die Rolle eines fünfwerthigen Elementes zu spielen vermag.

Leipzig, 11. Mai 1878.

Phys.-chem. Laborat. d. Hrn. Prof. Wiedemann.

---

277. H. Schröder: Das Sterengesetz.

(Eingegangen am 14. Mai.)

1) In einer der k. Akademie der Wissenschaften zu München am 1. Dezember 1877 vorgelegten, und in deren Sitzungsberichten S. 302 bis 322 publicirten Abhandlung habe ich das Sterengesetz näher begründet. Es lautet:

In jeder festen Verbindung waltet das Volummaass, d. i. die Stere eines ihrer Elemente, welches durch die bei

der Krystallisation wirksamen Kräfte alle übrigen Componenten und respective Elemente bestimmt, das gleiche Volummaass, die gleiche Stere anzunehmen.

Eines der Elemente assimilirt sich alle übrigen.

2) Ich habe mit diesem Gesetz auch zugleich einen Weg eröffnet, die Volummolekel fester Körper aufzufinden. Es müssen zu derselben so viele Atome eines Elementes oder einer Verbindung genommen werden, aber nicht mehr als nöthig sind, damit sich das Volum jedes Elementes für sich oder in der Verbindung als ganzes Multiplum der waltenden Stere ausdrücken lässt. Mit anderen Worten: Die feste Molekel enthält von jedem Element nur ganze Volume oder Steren.

So ist z. B. die feste Molekel des Zinks und des Zinkoxyds = Zn_3 und Zn_3O_3, weil drei Atome Zink für sich und im Oxyd den Raum von fünf Volumeinheiten oder Steren einnehmen, und die drei Atome Sauerstoff 3 Steren.

3) Ich bezeichne die Anzahl der Atome jedes Elementes in einer Verbindung, wie üblich, mit einer ganzen Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elementes, und die Anzahl seiner Steren mit einer ganzen Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elementes. Die Stere selbst hebe ich dadurch hervor, dass ich sie über den Ziffern überstreiche; das beobachtete und das berechnete Volum dadurch, dass ich es unter den Ziffern unterstreiche. Ebenso bezeichne ich in der Verbindung dasjenige Element, welches die Stere bestimmt, dadurch, dass ich es überstreiche.

Sind die Atomgewichte in Grammen ausgedrückt, so bezeichnen die Steren und die Volume Cubikcentimeter.

Das metallische Silber z. B. ist

$$\overline{Ag_1^2} = 2 \times \overline{5.14} = \underline{10.28}; \text{ beob. v. } = \underline{10.28},$$

d. h. ein Atom Silber oder 108 Gramm Silber nehmen einen Raum von 10.28 Cubikcentimetern ein, d. i. zweimal $\overline{5.14}$ Cubikcentimeter, oder zwei Silbersteren.

Das Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber sind:

$$\overline{Ag_1^2}\, Cl_1^3 = 5 \times \overline{5.14} = \underline{25.70} \text{ beob. v. } \underline{25.7}$$

$$\overline{Ag_1^2}\, Br_1^4 = 6 \times \overline{5.14} = \underline{30.84} \text{ w. beob.}$$

$$\overline{Ag_1^2}\, J_1^6 = 8 \times \overline{5.14} = \underline{41.12} \text{ w. beob.}$$

d. h. in allen drei Verbindungen waltet die Silberstere; sie enthalten das Silber mit 2 Steren, oder seinem Metallvolum; das Chlor mit 3, das Brom mit 4, das Jod mit 6 Silbersteren.

Die in diesen Berichten an einer Reihe von unorganischen und organischen Silberverbindungen 1876 und 1877 von mir nachgewiesenen Regelmässigkeiten sind ebenso viele Belege für das Sterengesetz.

4) In der oben citirten, der k. Akademie zu München vorgelegten Abhandlung habe ich das Sterengesetz beispielsweise an drei Gruppen nachgewiesen; und zwar

a. für die Gruppe: Silicium, Quarz, Sillimanit Disthen;
b. - - - Aluminium, Korund, Chrysoberyll, Diaspor, Andalusit;
c. - - - Magnesium, Periklas, Spinell, Olivin, Diopsid, Humit und Granat.

5) Zur Nachweisung des Sterengesetzes für eine Reihe von Oxyden habe ich an Wiedemann's (Poggendorff's) Annalen, zur Nachweisung desselben an den Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen an Liebig's Annalen eine Abhandlung eingesendet.

Da die ausführliche Begründung jedoch viel Raum erfordert, und immer längere Zeit verfliesst, ehe ausführlichere Abhandlungen Aufnahme finden können, so erlaube ich mir, die wichtigsten Resultate, welche ich für eine grössere Zahl von chemischen Gruppen erhalten habe, in summarischer Kürze in diesen Berichten nach und nach vorzulegen, die speciellere Begründung derselben mir vorbehaltend.

---

278. H. Schröder: Beiträge zum Sterengesetz.

(Eingegangen am 14. Mai.)

A. Die Quecksilberverbindungen.

6) Schon früher (Liebig's Annalen, Bd. 173, S. 251) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass das Quecksilberchlorid und Bromid mit den Chloriden und Bromiden mehrerer Metalle der Magnesiumreihe isoster ist. Die letzteren enthalten die den meisten Metallen der Magnesiumreihe gemeinschaftliche Stere $\overline{5.52}$. Das Quecksilber und die Mehrzahl seiner Verbindungen haben in der That die nämliche Stere $= \overline{5.52}$.

Es ist überraschend, wie exact und wie einfach sich mit dieser Stere die Volummolekel fast aller bekannten festen Quecksilberverbindungen ergiebt.

7) Die Oxyde und Sulfurete des Quecksilbers enthalten das Quecksilber als Hg^{5}_{2}, und zwar ist:

Quecksilberoxydul $= \overline{Hg^{5}_{2}}O^{2}_{1} = 7 \times \overline{5.52} = \underline{38.64}$ w. beob.

Quecksilberoxyd $= \overline{Hg^{5}_{2}}O^{2}_{2} = 7 \times \overline{5.52} = 38.64 = 2 \times \underline{19.32}$ wie für Hg O beob.

Amorpher schwarzer Zinnober $= \overline{Hg^{5}_{2}}S^{6}_{3} = 11 \times 5.52 = 60.72 = 2 \times \underline{30.36}$ wie für Hg S beob.

Rother rhomboëdrischer Zinnober $= Hg^{5}_{2}\overline{S^{6}_{3}} = 11 \times \overline{5.3} = 58.3 = 2 \times \underline{29.1}$ wie für rothen Zinnober Hg S beobachtet.

Schon 1840 hatte ich die Volum-Constitution des Oxyds und Oxyduls des Quecksilbers in der Hauptsache richtig erkannt, indem ich nachwies, dass ein Atom Sauerstoff im Oxydul den doppelten Raum einnimmt, wie im Oxyd.

Der schwarze sogenannte amorphe Zinnober unterscheidet sich von dem rothen rhomboëdrischen Zinnober nur durch die waltende Stere. Im schwarzen ist es die Quecksilberstere; im rothen die Schwefelstere $= \overline{5.3}$. Die letztere werde ich als waltende in zahlreichen Gruppen von Sulfureten besonders nachweisen. Beide enthalten den Schwefel mit seiner ursprünglichen Condensation als S^3_1.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das feste Quecksilber für sich $= \overline{Hg^5_2} = 5 \times \overline{5.52} = 27.6 = 2 \times \underline{13.8}$ ist; und zu 13.8 leitet sich das Volum des Quecksilbers auch aus mehreren Amalgamen desselben ab, worauf ich an anderer Stelle zurückkomme.

Für das flüssige Quecksilber ist $v = 14.7$ bei 0^0 beobachtet.

8) Ich habe mich bemüht, die Halogenverbindungen des Quecksilbers möglichst sorgfältig zu beobachten, soweit ich dazu in der Lage war. Ich werde diese Beobachtungen mit anderen an anderer Stelle im Speciellen mittheilen. Hier sei nur erwähnt, dass sie in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Forscher zu dem Resultate führen, dass das Quecksilber im Calomel und Sublimat und in den entsprechenden Brom-Verbindungen, wie auch im Cyanid nicht als Hg^5_2, sondern als Hg^3_1 enthalten ist; und dass darin das Chlor und Brom ihre Normal-Condensationen haben als Cl^3_1 und Br^4_1, mit welchen sie auch in den Halogenverbindungen der Alkalimetalle und den meisten anderen Verbindungen vorkommen.

Hiernach sind die Volummolekel dieser Verbindungen:

a. Calomel $= \overline{Hg^3_1}Cl^3_1 = 6 \times \overline{5.52} = \underline{33.12}$ w. beob. Schröder, Boullay.

b. Bromür $= \overline{Hg^3_1}Br^4_1 = 7 \times \overline{5.52} = \underline{38.64}$ w. beob. Schröder, Karsten.

c. Sublimat $= \overline{Hg^3_1}Cl^6_2 = 9 \times \overline{5.52} = \underline{49.68}$ w. beob. Schröder, Boullay.

d. Quecksilberbromid $= \overline{Hg^3_1}Br^8_2 = 11 \times \overline{5.52} = \underline{60.72}$ wie beob. von Schröder und von Karsten.

Da die Volume dieser Verbindungen scharf beobachtet sind, so enthalten sie eine der lehrreichen Thatsachen, auf welche sich das Sterengesetz gründet. Diese Volume sind alle durch die aus dem Quecksilberoxyd abgeleitete Stere $\overline{5.52}$ des Quecksilbers ohne Rest theilbar, und es ergiebt sich die vorgelegte Volumconstitution unmittelbar aus den Differenzen; denn zieht man vom Volum des

Sublimats das Volum des Calomels ab, so bleibt ein Rest für Chlor, der nochmals vom Calomel abgezogen, wieder den gleichen Rest $16.6 = 3 \times \overline{5.52}$ für Hg lässt; und eben dieser Rest = 16.6 ergiebt sich, wenn man von $HgBr_2$ abzieht HgBr, und das für Brom gefundene Volum v. = $22.1 = 4 \times \overline{5.52}$ nochmals von HgBr abzieht:

I.	$HgCl_2 = 49.7$	$HgCl = 33.1$
	$HgCl = 33.1$	ab $Cl = 16.6$
	giebt $Cl = 16.6$	giebt $Hg = 16.5$.
II.	$HgBr_2 = 60.7$	$HgBr = 38.6$
	$HgBr = 38.6$	ab $Br = 22.1$
	giebt $Br = 22.1$	giebt $Hg = 16.5$ in Uebereinstimmung mit I.

9) Dem Chlorid und Bromid schliesst sich nun ganz entsprechend das Cyanid an als:

Cyanquecksilber $= \overline{Hg^3_1 Cy^8_2} = 12 \times \overline{5.52} = \underline{66.24}$ wie von Bödeker beob.

10) Nicht ebenso scharf stimmen die Beziehungen von Quecksilberjodür und Jodid. Es scheint mir, dass sie noch eines erneuten Studiums bedürfen, und ich enthalte mich daher vorerst noch, eine Ansicht über ihre Volumconstitution aufzustellen. Das Volum des Jodürs selbst zu messen, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt.

B. Die Manganoxyde und Silicate.

11) Das Mangan hat nach John's Beobachtung das Volum $6.9 = \frac{1}{2}$ Volum Magnesiummetall. Seine Volummolekel ist daher:

Mangan $= \overline{Mn^5_4} = 5 \times \overline{5.52} = 27.6 = 4 \times \underline{6.90}$ w. beob.

12) Mit seinem Metallvolum findet sich das Mangan im Mangansuperoxyd oder Polianit $= MnO_2$, für welchen v = 17.8 bis 18.0 beobachtet ist. Es müssen 4 Atome genommen werden, wenn das Volum des Polianits mit einer der beiden Steren des Mangans oder Sauerstoffs, also mit $\overline{5.52}$ oder mit $\overline{5.40}$ ohne Rest theilbar werden soll. Der Polianit enthält die Metallstere und den Sauerstoff normal als O^1_1. Seine Volummolekel ist:

Polianit $= \overline{Mn^5_4 O^8_8} = 13 \times \overline{5.52} = 71.76 = 4 \times \underline{17.94}$ exact w. beob.

13) Mit seiner Metall-Condensation als Mn^5_4 findet sich das Mangan auch im Manganit $= Mn_2O_3 + H_2O$; für welchen v = 40.6 beobachtet ist.

Der Manganit ist rhombisch isomorph mit Göthit $= Fe_2O_3 + H_2O$ und Diaspor $= Al_2O_3 + H_2O$. Die Volummolekel dieser Verbindungen sind:

Diaspor = $\overline{Al_2^2}\,H_2^1\,O_4^4$ = 7 × $\overline{5.14}$ = 35.98 genau, w. beob. (l. c. Akad. Ber. S. 313).

Manganit = $Mn_4^4\,H_4^2\,\overline{O_8^8}$ = 15 × $\overline{5.4}$ = 81.0 = 2 × 40.5 genau, w. beob.

Göthit = $Fe_4^4\,H_4^2\,\overline{O_8^8}$ = 15 × $\overline{5.4}$ = 81.0 = 2 × 40.5 genau, w. beob.

Der Diaspor hat die Aluminiumstere, Manganit und Göthit haben die Sauerstoffstere. Das erst in hoher Temperatur entweichende Hydratwasser hat überall die einfache Volumconstitution $H_2^1\,O_1^1$.

14) Alle übrigen Manganoxyde: das Oxydul, das Oxyd als Braunit und das Oxyduloxyd als Hausmannit enthalten das Mangan als Mn_2^3. Für das Verständniss der Volumconstitution dieser Oxyde geben Rammelsberg's vorzügliche Beobachtungen (Pogg. Annal. 124, 513 u. s. f.) den Schlüssel.

Es ergiebt sich zunächst die Thatsache, dass das Volum des Oxyduloxyds oder Hausmannits genau die Summe der Volume des Oxyduls und des Oxyds ist.

Die zweite Thatsache ist, dass die Volume dieser 3 Oxyde alle ohne Rest durch die Manganstere = $\overline{5.52}$ theilbar sind, wenn die Molekel so genommen wird, dass darin eine gerade Anzahl von Manganatomen enthalten ist. So ist das Oxyd = Mn_2O_3 = 33.12 = 6 × $\overline{5.52}$; das Oxydul = $Mn_2\,O_2$ = 27.60 = 5 × $\overline{5.52}$ = 2 × 13.8 w. beob. Es ergiebt sich also aus der Differenz beider für O eine Stere = 5.52, oder die normale Volumconstitution, wie ich sie schon 1840 richtig erkannte. Hiermit sind die Volummolekel dieser Oxyde sofort gegeben als:

Manganoxydul = $\overline{Mn_2^2}\,O_2^2$ = 5 × $\overline{5.52}$ = 27.60 = 2 × 13.80 wie von Rammelsberg beob.

Braunit = $\overline{Mn_2^3}\,O_3^3$ = 6 × $\overline{5.52}$ = 33.12 wie von Rammelsberg beob.

Hausmannit = $\overline{Mn_6^9}\,O_8^8$ = 17 × $\overline{5.52}$ = 93.82 = 2 × 46.91; Rammelsberg hat beob. 47.1.

Die Einfachheit und Uebereinstimmung der Volumconstitution dieser Oxyde, die Genauigkeit, mit welcher die berechneten und die beobachteten Volume gleich sind, liefern einen der prägnantesten Belege für das Condensationsgesetz und das Sterengesetz.

15) Es ist von Interesse hervorzuheben, dass das reguläre Magneteisen und der quadratische Hausmannit vollkommen übereinstimmende Condensation oder Volumconstitution haben; aber im

regulären Magneteisen, wie auch im Spinell, waltet die O-Stere $= \overline{5.4}$; im quadratischen Hausmannit waltet die Manganstere $= \overline{5.52}$. Es ist:

Magneteisen $= Fe^{8}_{6}\,\overline{O^{8}_{8}} = 17 \times \overline{5.4} = 91.8 = 2 \times \underline{45.9}$ w. beob. regulär.

Hausmannit $= \overline{Mn^{9}_{6}}\,O^{8}_{8} = 17 \times \overline{5.52} = 93.82 = 2 \times \underline{46.91}$ w. beob. quadrat.

16) Auch in einer Reihe von Mangansilicaten findet sich das Mangan mit der Condensation Mn^{3}_{2}, neben der Kieselsäure mit der Volumconstitution des Quarzes $= Si^{2}_{1}\,O^{2}_{3}$; so im Tephroit oder Manganchrysolith, dessen Volummolekel ist:

Tephroit $= Mn^{3}_{3}\,Si^{2}_{1}\,\overline{O^{4}_{4}} = 9 \times \overline{5.4} = \underline{48.6}$ w. beob.

Er enthält, wie der Olivin die O-Stere, denn es ist

Olivin $= Mg^{2}_{3}Si^{2}_{1}\overline{O^{4}_{4}} = 8 \times \overline{5.4} = \underline{43.2}$ exact w. v. Rammelsberg beob.

Es ist hervorzuheben, dass Manganit und Olivin rhombisch von gleicher Form sind; beide enthalten die $\overline{O}$-Stere.

Als ich der k. Akademie zu München die oben citirte Abhandlung vorlegte, hatte ich die Sauerstoffstere $= \overline{5.40}$ noch nicht aufgefunden; ich glaubte daher l. c. für den Olivin die Magnesiumstere $= \underline{5.5}$ etwa, und das Volum 44 etwa zulassen zu dürfen; doch stimmen die Beobachtungen scharf mit der $\overline{O}$-Stere.

Das Gleiche gilt vom gewöhnlichen Spinell; auch in diesem waltet die $\overline{O}$-Stere, und er ist:

Spinell $= Mg^{1}_{1}\,Al^{2}_{2}\,\overline{O^{4}_{4}} = 7 \times \overline{5.4} = \underline{37.8}$; exact, wie von G. Rose beob.

17) Mit der Condensation Mn^{3}_{2}, und zwar mit der Manganstere, findet sich das Mangan auch im Rhodonit, Pajsbergit und Fowlerit. So ist:

Rhodonit $= \overline{Mn^{21}_{14}}\,Ca^{1}_{1}\,Mg^{1}_{1}\,Si^{22}_{16}\,O^{48}_{48} = 103 \times \overline{5.52} = \underline{596.16}$ wie für den Rhodonit von Longban durch Berzelius beob.

Fowlerit von Stirling $= \overline{Mn^{27}_{18}}Mg^{2}_{3}Zn^{2}_{3}Ca^{1}_{3}Si^{52}_{26}O^{78}_{78} = 165 \times \overline{5.52} = 910.8 = 2 \times \underline{455.4}$ wie von Hermann beob.

Pajsbergit von Pajsberggrube Wermland ist $\overline{Mn^{6}_{4}}\,Ca^{1}_{1}\,Si^{10}_{5}\,O^{15}_{15} = 32 \times \overline{5.52} = \underline{176.64}$, exact, wie von Igelström beob.

Hier ist überall, wie im eigentlichen Augit und Diopsid das Magnesium und Calcium mit der Condensation $Mg\frac{1}{1}$ und $Ca\frac{1}{1}$ enthalten, und es waltet die Magnesium-, Eisen-, Manganstere wie im Augit.

Auf die Pyroxengruppe komme ich demnächst zurück.

Karlsruhe, im Mai 1878.

---

279. H. Caro u. C. Graebe: Ueber Rosolsäure und Rosanilin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Durch ungünstige Umstände an einer raschen Fortsetzung unserer Untersuchungen über Rosolsäure verhindert, sind wir erst jetzt im Stande unsere frühere Arbeit[1]) durch neue Beobachtungen und theoretische Betrachtungen zu ergänzen.

Wir hatten damals angeführt, dass wir aus dem Reactionsprodukt von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol keine mit der Rosolsäure aus Rosanilin identische Verbindung isoliren konnten, und dass Aurin und Rosolsäure neben grosser Uebereinstimmung in vielen Eigenschaften eine Reihe charakteristischer Verschiedenheiten zeigen. Wir hatten uns nun die Aufgabe gestellt, diese Unterschiede genauer zu präcisiren und ferner auch die Rosolsäuren aus den isomeren Rosanilinen darzustellen. Mit Anwendung möglichst reiner Materialien haben wir schon vor längerer Zeit in der Arsenikschmelze Anilin mit Orthotoluidin, Paratoluidin und Xylidin combinirt und die Farbstoffbasen wie früher durch salpetrige Säure in die entsprechenden Rosolsäuren übergeführt.

Bei der Vergleichung der Rosolsäure aus dem Fuchsin aus Anilin und Paratoluidin ergab sich zweifellose Verschiedenheit von der früher von uns beschriebenen Rosolsäure, aber Identität mit Aurin. Diese Uebereinstimmung konnten wir noch durch Vergleichen des Pararosanilins mit dem nach Dale und Schorlemmer aus Aurin erhaltenen Fuchsin bestätigen.

Inzwischen haben die schönen und überraschenden Resultate, zu denen E. Fischer und O. Fischer[2]) gelangt sind, durch Zurückführen der Leucaniline auf die denselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, auch die von uns in Angriff genommene Frage auf einem anderen Wege ihrer Lösung zugeführt. Die Frage über Constitution von Aurin und Rosolsäure blieb aber immer noch unentschieden. Wir waren durch nochmalige Discussion aller bekannten Thatsachen zu einer von unserer früheren Ansicht etwas abweichenden Formel gelangt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 184.

[2]) Diese Berichte IX, 691 und XI, 195, 473 u. 612.

und suchten diese experimentell zu begründen. Angesichts der letzten Mittheilung von Dale und Schorlemmer [1]) glaubten wir nicht mehr zögern zu dürfen, auch unsere Versuche in dieser Richtung mitzutheilen.

Vergleich von Aurin und Rosolsäure.

Im Folgenden benutzen wir, wie früher, den Namen Rosolsäure ausschliesslich für die Säure $C_{20}H_{16}O_3$, welche aus dem Hauptbestandtheil des technischen Fuchsins, dem Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ entsteht. Als Aurin ist dann die Verbindung aus Phenol und Pararosanilin zu bezeichnen. Letztere kann man auch als Pararosolsäure benennen.

Aurin aus Phenol und Pararosanilin stimmen darin überein, dass sie aus heisser, alkalischer Lösung durch Salzsäure in sehr charakteristischen, haarfeinen Nadeln gefällt werden, welche sich in der verdünnten siedenden Flüssigkeit, ohne zu schmelzen, lösen und sich beim Erkalten als ein Haufwerk verfilzter Nadeln von einem der Chromsäure ähnlichen Schimmer und röthlichgelber Farbe ausscheiden. Die Rosolsäure bildet unter gleichen Umständen stets metallischgrüne, zusammengeschmolzene Harztröpfchen, die erst langsam erstarren, und nie in Nadeln übergehen. Zu weiterem Vergleich erwiesen sich die Acetylderivate der Leuco- und Hydrocyanverbindungen besonders geeignet. Bei der Triacetylleucorosolsäure hatten wir früher den Schmelzpunkt 148—149° beobachtet. Das Triacetylaurin, sowohl aus der Verbindung aus Phenol wie aus Pararosanilin erhalten, schmilzt bei 138—139°. [2]) Es krystallisirt wie die Rosolsäureverbindung in langen, farblosen Säulen, löst sich wenig in kaltem und ziemlich reichlich in heissem Alkohol und Aether. In Wasser ist es unlöslich.

Die Triacetylhydrocyanrosolsäure schmilzt nach unseren früheren Angaben bei 143°, die entsprechende Aurinverbindung bei 193—194°. Auch hierbei zeigte sich Uebereinstimmung bei den aus Phenol und aus Pararosanilin erhaltenen Derivaten. Das Triacetylhydrocyanaurin löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem und ziemlich schwer in heissem Alkohol und krystallisirt in farblosen Säulen.

Ueber die Constitution der Rosolsäuren und der Rosaniline.

Im Gegensatz zu unseren früher entwickelten Anschauungen über die Constitution von Rosolsäure und Rosanilin sprachen E. Fischer und O. Fischer die Ansicht aus, das erstere enthalte drei Hydroxyl- und das letztere drei Amidogruppen, so dass die Farbstoffe sich von

[1]) Diese Berichte XI, 708.

[2]) Wir geben die Schmelzpunkte beobachtet und nicht corrigirt.

anderen Kohlenwasserstoffen wie ihre Leucoverbindungen herleiten. Wir sind aber der Meinung, dass unsere frühere Auffassung in ihren Hauptgrundzügen richtiger ist und nur einige Modificationen, entsprechend unserer erweiterten Kenntniss, erfordert. Dieselbe lässt sich in folgende einzelne Sätze zerlegen:

1) Rosolsäure, Rosanilin und die zugehörigen Leucoverbindungen sind Derivate eines und desselben Kohlenwasserstoffs.

2) Leucorosolsäure enthält drei Hydroxyle, Leucanilin drei Amidogruppen.

3) Rosolsäure ist keine Trioxy- und Rosanilin keine Triamido-Verbindung.

Diese Sätze, welche wir früher ausführlicher begründet hatten, halten wir noch allen bekannten Thatsachen vollkommen entsprechend. In Bezug auf das Rosanilin wäre noch als Ergänzung zu dem früher Gesagten auf die Salzbildung hinzuweisen. Während Leucanilin als Triamidoverbindung sich besonders leicht mit 3 Molekülen Salzsäure verbindet, sind beim Rosanilin die Salze mit einem Molekül am beständigsten, was dafür spricht, dass nicht alle Stickstoffatome dieselbe chemische Rolle spielen.

Wir waren in unserer früheren Abhandlung noch einen Schritt weiter gegangen und hatten, um uns ein Bild von der Constitution obiger Farbstoffe zu machen, die beiden folgenden Ansichten zu Hülfe gezogen, welche wir aber nur als wahrscheinlich und noch des Beweises bedürftig hinstellten.

4) Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$, welcher obigen vier Verbindungen zu Grunde liegt, ist vielleicht ein Dibenzylbenzol.

5) Die Rosolsäure ist wahrscheinlich eine Chinonsäure

$$C_{20}H_{15}(O_2)''OH$$

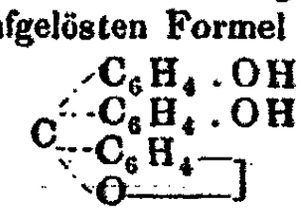
und das Rosanilin eine Amidobiimidoverbindung $C_{20}H_{15}NH_2\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$.

Die in Satz 4) ausgesprochene Vermuthung hat sich nicht bestätigt. Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ ist nach den Untersuchungen von E. Fischer und O. Fischer Tolyldiphenylmethan. Schliesst man in den Kreis der Betrachtung auch Aurin und Pararosanilin ein, für welche nach Eigenschaften und Verhalten die Sätze 1) bis 3) dieselbe Gültigkeit haben wie für Rosolsäure und Rosanilin, so ist Satz 4) nach den schönen Untersuchungen der HH. Fischer jetzt in folgender Weise zu fassen:

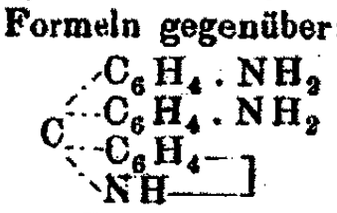
4) Rosanilin und Rosolsäure sind Derivate von einem Tolyldiphenylmethan, Aurin und Pararosanilin von Triphenylmethan.

Eingehend haben wir uns dann noch die in Satz 5) ausgesprochene Ansicht überlegt. E. Fischer und O. Fischer haben gegen dieselbe die Hydrocyanverbindungen der beiden Farbstoffe angeführt.

Wir selbst hatten diese Schwierigkeit schon hervorgehoben, ihr aber keinen grossen Werth beigelegt, da auch Chinon und Salzsäure Chlorhydrochinon und nicht $C_6H_4(OH)(OCl)$ liefern. Immerhin schien uns hier der Hinweis auf eine Mangelhaftigkeit unserer früheren Ansicht zu liegen. Wesentlich mehr Schwierigkeit hatte uns die Erklärung der Methylviolettbildung aus Dimethylanilin gemacht. Aber dieselbe ist ebenso schwer nach den Formeln der HH. Fischer verständlich. Wir stellten daher mit Zugrundelegung der Sätze 1) bis 4) unserer früheren aufgelösten Formel folgende Formeln gegenüber:



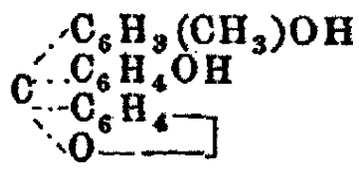
Aurin



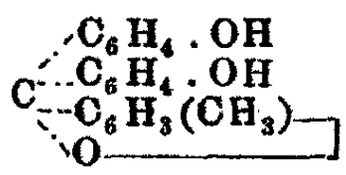
Pararosanilin

Nach denselben enthält Aurin zwei Hydroxylgruppen und ein Atom Sauerstoff, welches ein Wasserstoffatom in einem Benzolkern und das letzte Atom Wasserstoff im Methan ersetzt. Im Pararosanilin entsprechen den Hydroxylen Amidogruppen und dem ganz an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatom eine Imidogruppe.

In der Rosolsäure und dem Rosanilin würde noch eine Methylgruppe mehr enthalten sein und für ersteres wäre die Wahl zwischen den Formeln



und

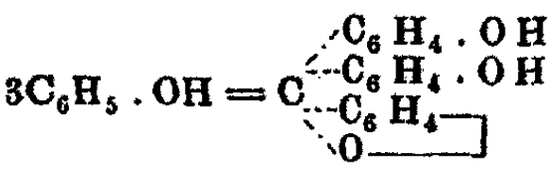


zu treffen, von denen uns die erstere der Bildung wegen die wahrscheinlichere ist, doch müssen wir diese Frage noch offen lassen.

Im Folgenden theilen wir kurz die Betrachtungen mit, welche uns die neuen Formeln als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen.

Die Bildungsweisen erklären sich alle nach derselben einfach und ungezwungen und besonders überraschend zeigt sich dies bei der Umwandlung von Bimethylanilin in Violett.

Die Entstehung von Aurin lässt sich am Besten durch eine Gleichung ausdrücken, wenn man Kohlensäureanhydrit im Entstehungszustand als das wirksame Mittel ansieht und entspricht diese Synthese folgende Reaction:



Das vermuthlich die Blaubildung aus Diphenylamin und Oxalsäure eine analoge ist, darauf haben schon E. Fischer und O. Fischer hingewiesen. Die reichlichen Mengen farbloser Körper, welche sich bei Aurin wie Diphenylaminblau gleichzeitig bilden, sind

wohl auf die Einwirkung von Ameisensäure zurückzuführen. Derselbe Vorgang entspricht wahrscheinlich allen Rosanilinsynthesen aus reinem Anilin und Kohlenstoff enthaltenden Körpern wie Tetrachlormethan oder Jodoform.

Die Oxydation der Gemenge von Anilin und Paratoluidin führt zu folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_4NH_2 + 2C_6H_5NH_2 + 3O = C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4 \\ NH \end{cases} + 3H_2O.$$

Eine ähnliche ist für Rosanilin aus Anilin und Orthotoluidin aufzustellen. Beim Uebergang von Bimethylanilin in Violett unterliegt eine der Methylgruppen der Oxydation. Sie verliert alle drei Wasserstoffatome und der Kohlenstoff verbindet sich mit allen drei Benzolkernen, die zusammen auch drei Atome Wasserstoff abgeben:

$$3C_6H_5N(CH_3)_2 + 3O = C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NCH_3 \end{cases} + 3HO.$$

Ebenso wirkt nach Brunner und Brandenburg [1]) das Brom. Eine weitere Bestätigung für diese Auffassung liefert die interessante Beobachtung von Weber [2]), dass das Joddimethylanilin durch Erhitzen auf ungefähr 80° direct Methylviolett liefert.

$$3C_6H_4JN(CH_3)_2 = C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NCH_3 \end{cases} + 3HJ.$$

Die Violetts sind dieser Ansicht noch die fünffach methylirten Derivate von Pararosanilin, womit natürlich die Analysen von Hofmann und Girard ebenso stimmen wie mit der Annahme eines Tetramethylrosanilins ($C_{20}H_5N_3(CH_3)_4$).

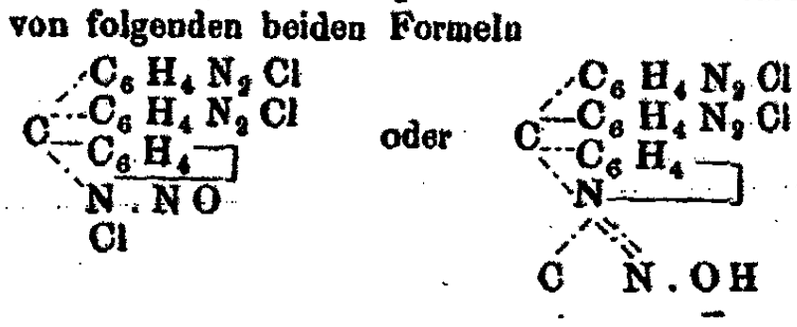
Die Entstehung des Pararosanilins aus dem Triamidotriphenylmethan (Leucopararosanilin) nach E. Fischer und O. Fischer lässt sich gleichfalls nach unserer Formel gut verstehen:

$$HC\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + O = C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4 \\ NH \end{cases} + H_2O.$$

Der Uebergang der beiden Rosaniline in Rosolsäure und Aurin durch salpetrige Säure findet auch in bekannten Reactionen ihre vollkommene Analogie. Ausser dem Austausch der beiden Amidogruppen durch Hydroxyl wird die Gruppe NH, durch ein Atom Sauerstoff er-

[1]) Diese Berichte X, 1844.
[2]) Diese Berichte X, 765.

setzt, genau wie es beim Uebergang von Hippursäure in Benzoglycolsäure der Fall ist. Die als Zwischenprodukt auftretende Diazoverbindung ist keine ausschliessliche Diazoverbindung, wie dies daraus hervorgeht, dass sie sich nicht wie die des Leucanilins in einen Kohlenwasserstoff verwandeln lässt Da E. Fischer und O. Fischer bei der Analyse des Goldsalzes noch ein Molekül Wasser fanden, so könnte vielleicht für das Zwischenprodukt zwischen Pararosanilin und Aurin eine von folgenden beiden Formeln

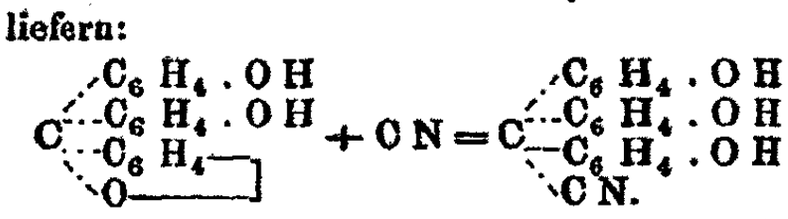


zu treffen.

Die schöne, von Dale und Schorlemmer aufgefundene Bildungsweise von Pararosanilin aus Aurin entspricht der umgekehrten Reaction: zwei Hydroxyle werden durch Amid und das dritte Sauerstoffatom durch NH ersetzt.

Bei der Reduction der Rosaniline und Rosolsäure zu den Leucoverbindungen verschwindet nach den neuen Formeln freilich die Uebereinstimmung mit den Chinonen, aber der Vorgang würde sein Analogon in der Reduction von Aethylenoxyd zu Aethylalkohol haben. Auch macht es die neue Formel verständlicher, dass die Oxydation der farblosen Körper zu den Farbstoffen, viel weniger leicht wie bei den Hydrochinonen eintritt.

Sehr einfach erklärt es sich nach der neuen Formel, warum Rosolsäure und Aurin durch Aufnahme von Cyanwasserstoff Trioxyverbindungen liefern:



Entsprechend ist auch ein Hydrocyanrosanilin das Cyan jedenfalls mit dem Kohlenstoffatom des Methans verbunden.

Schwieriger ist vielleicht nach der neuen Formel die Addition von den sauren schwefligsauren Alkalien an Aurin und Rosolsäure zu erklären. Nach Analogie mit Isäthionsäure hätte eine beständigere Sulfosäure entstehen sollen. Doch kann dies auch auf die Natur des Triphenylmethans zurückzuführen sein. Denn wir glauben, annehmen zu dürfen, dass auch in dem farblosen Rosanilinhydrat der eigentliche Rosanilincharacter aufgehoben ist und das Pararosanilin ein Triamidocarbinol des Triphenylmethans ist:

Durch Säuren bildet sich unter Wasserabspaltung erst der eigentliche Farbstoff, so dass das Hydroxyl und eine Amidgruppe sich wie im Aldehydammoniak verhalten.

Um die uns nach dem Angeführten nicht nur wahrscheinlich, sondern so gut wie sicher erscheinende Ansicht über die Constitution der besprochenen Farbstoffe weiter zu prüfen, nahmen wir von Neuem die früher erfolglos gebliebenen Versuche über den Nachweis der Hydroxylgruppen im Aurin und der Rosolsäure wieder auf. In Bezug auf Darstellung der Aether sind wir bisher noch nicht zu brauchbaren Resultaten gelangt. Dagegen hat uns ein erneuertes Studium des Verhaltens obiger Verbindungen gegen Essigsäureanhydrid eine schöne Bestätigung unserer Formel geliefert.

Als wir früher Rosolsäure und Essigsäureanhydrid bei erhöhter Temperatur einwirken liessen, erhielten wir keine acetylirte Rosolsäure, sondern es trat eine complicirtere Reaction ein und gelang es so nicht zu prüfen, wie viel Hydroxyle die Rosolsäure enthält. Wir wiederholten den Versuche mit Aurin in der Kälte und bei mässiger Temperatur und erhielten glatt ein gut characterisirtes Derivat, welches durch Addition von 1 Molekül Essigsäureanhydrid entsteht. Auf dem Wasserbad ist die Reaction schon in einer halben Stunde, in der Kälte nach einigen Tagen vollendet. Aus Alkohol krystallisirt die neue Verbindung in farblosen Tafeln und schmilzt bei 159—160°; sie löst sich schwer in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol und nicht in Wasser. Die Zahlen führen zur Formel:

$$C_{19} H_{14} O_3 + (C_2 H_3 O)_2 O.$$

	Berechnet	Gefunden	
C	70.41	70.50	70.16
H	5.10	5.45	5.43.

Die Verbindung geht mit grosser Leichtigkeit wieder in Aurin über und unterscheidet sich darin von den viel beständigeren Acetylderivaten der Leucorosolsäuren. Im feinvertheilten Zustand wird sie sofort von verdünnter Natronlauge in Form von Aurin-Natrium gelöst. Eine alkoholische Lösung mit etwas Natronlauge versetzt, zeigt momentan dieselbe Umwandlung und Salzsäure fällt die characterisch verfilzten Nadeln von Aurin. Ebenso momentan ist die Rückbildung von Aurin durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte. Hiernach ist es wohl nicht zweifelhaft, dass der neuen Verbindung die Forme

$$C \begin{cases} C_6 H_4 . O H \\ C_6 H_4 . O H \\ C_6 H_4 . O C O C H_3 \\ O C O C H_3 \end{cases}$$

zukommt und ist weder die Annahme, dass das Aurin eine Trioxyverbindung sei, mehr zulässig noch ist es mehr wahrscheinlich, dass sie als Chinonsäure zu betrachten wäre. Wir glauben, dass einzig

unsere neue Formel auch diese Thatsache erklärt. Essigsäureanhydrid addirt sich zu Aurin ähnlich wie zu Aethylenoxyd und zu den Aldehyden.

Aurin aus Phenol und Pararosanilin stimmen auch hierin überein, Rosolsäure verfällt sich ähnlich, liefert aber ein verschiedenes Acetylderivat.

Nach Vollendung der vorhergehenden Abhandlung erhalten wir durch die Freundlichkeit der HH. E. Fischer und O. Fischer die Mittheilung, dass dieselben Pararosanilin durch Reduction des Carbinols des Trinitrotriphenylmethans direct erhalten haben. Dieser neue schöne Beweis stimmt vollkommen mit der oben für das Rosanilinhydrat aufgestellten Formel.

---

280. H. Bunte: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs.

(Eingegangen am 6. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die erfolgreichen Bestrebungen zur Vereinfachung der gasanalytischen Methoden für die Zwecke der Technik haben sich bisher vorzugsweise auf diejenigen Gase beschränkt, welche durch einfache chemische Reagentien rasch und vollständig absorbirt werden können wie Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Schwefligsäure etc. Für die Bestimmung der nicht absorbirbaren Gase des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe bedient man sich fast ausschliesslich der von Bunsen ausgebildeten Methode der Verbrennung durch Verpuffung mittelst des elektrischen Funkens. Hempel [1]) hat dieser Methode der Verbrennung des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe eine einfachere Gestalt gegeben, allein auch in dieser Form erfordert die Bestimmung der genannten Gase Apparate, welche dem Techniker im Allgemeinen nicht zu Gebote zu stehen pflegen. Orsat [2]) und Coquillon [3]) haben in neuerer Zeit versucht, statt der Verpuffung durch den elektrischen Funken die Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen durch glühende Metalle zu bewirken. Orsat wandte hiezu ein zum Glühen erhitztes, spiralförmig gewundenes, capillares Platinrohr an, in welchem das durchpassirende Gas verbrennt wird; Coquillon beobachtete, dass rothglühendes Palladium die Eigenschaft besitzt die Verbrennung explosiver Mischungen ohne Verpuffung zu bewirken und benutzte einen Palladiumdraht, der durch den elek-

---

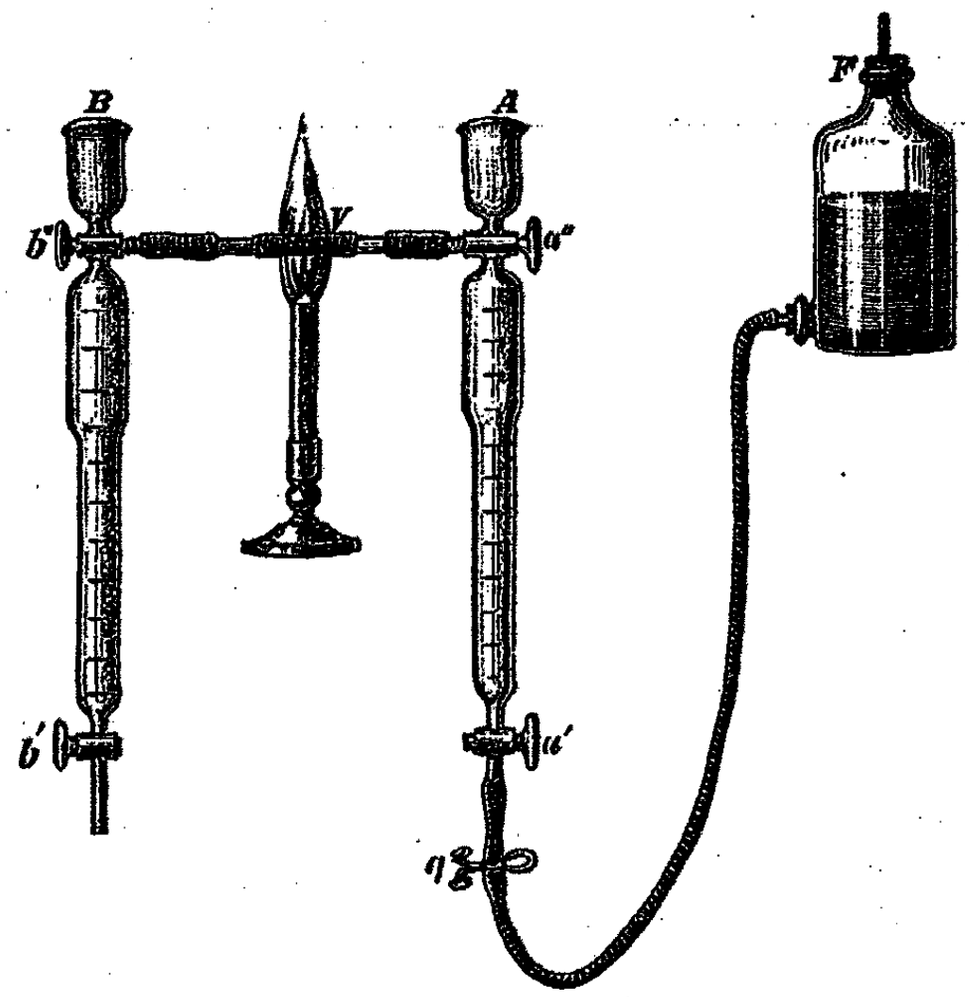
[1]) Dr. W. Hempel. Ueber technische Gasanalyse. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1877.

[2]) Orsat. Note sur analyse industrielle des gaz; Paris, Dunos 1876.

[3]) Coquillon. Compt. rend. 1877, T. 84, p. 458. Coquillons Apparate. Journal für Gasbeleuchtung 1878, p. 40.

trischen Strom einer Ladungssäule (nach Planté) zum Glühen gebracht wurde. Anknüpfend an die Vorschläge von Orsat und Coquillon habe ich gesucht, die von mir vor einiger Zeit beschriebenen Gasbürette[1]) für die Bestimmung nicht absorbirbarer Gase, namentlich des Wasserstoffs, verwendbar zu machen und es ist mir gelungen eine Methode auszubilden, welche gestattet, mit den einfachsten Mitteln in kürzester Zeit derartige Bestimmungen auszuführen.

Die Anordnung der Apparate ist aus nachstehender Skizze zu ersehen.



A und *B* sind zwei Gasbüretten, welche durch kurze Stücke Kautschukschlauch mit dem Verbrennungsrohr *V* verbunden sind. Das letztere ist ein 10 — 12 Cm. langes, 3 — 4 Mm. weites Röhrchen von schwerschmelzbarem Glas, welches in der Mitte etwas verengt ist. Im Innern dieses Röhrchens befindet sich an der verengten Stelle ein Palladiumdraht (etwa 15 Cm. lang), welcher 6—7 Mal auf eine Länge von 2—2½ Cm. zusammengebogen ist. Der mittlere Theil des Röhrchens ist mit einem Stück Drahtnetz umwickelt und wird durch eine Bunsenlampe erhitzt. Wird das mit der nöthigen Menge Sauerstoff vermischte brennbare Gas im langsamen Strom an dem glühenden Palladiumdraht vorübergeführt, so findet eine vollständige Ver-

[1]) Journal für Gasbeleuchtung etc. 1877, p. 447 und Dingler's Journal 1878, Band 227, p. 167.

brennung statt. Die hiebei eintretende Contraction kann in einfachster Weise gemessen und die Menge der entstandenen Verbrennungsprodukte leicht bestimmt werden.

Um einen Verbrennungsversuch auszuführen, verfährt man in folgender Weise.

In der Bürette *A* befinde sich ein bestimmtes Volumen des wasserstoffhaltigen Gases, gemischt mit der zur Verbrennung nöthigen atmosphärischen Luft (beziehungsweise Sauerstoff) unter dem Druck der Atmosphäre und der im Trichteraufsatz befindlichen Wassersäule. Das Gesammtvolumen erfülle den Raum von 100 CC. und reiche bis zum Theilstrich 0 am unteren Theil der Bürette. Die Bürette *B* wird bis an die Marke im Trichteraufsatz von unten mit Wasser gefüllt, der Hahn *b'* geschlossen und Dreiweghahn *b''* um 90° gedreht, so dass das Innere der Bürette mit dem Verbrennungsrohr *V* in Verbindung steht. Nachdem der mittlere Theil des Verbrennungsrohrs *V* und der im Innern befindliche Palladiumdraht durch eine Bunsenlampe zum Glühen erhitzt ist, dreht man den Dreiweghahn *a''*, welcher bisher die Communication zwischen Messrohr und Trichteraufsatz herstellte, so, dass das Innere der Bürette *A* mit dem Verbrennungsröhrchen *V* communicirt; hiebei wird das in dem Capillarrohr der Bürette *A* in dem Hahnschlüssel *a''* befindliche Wasser durch die erwärmte Luft in *V* nach dem Messrohr zurückgetrieben. Man vermeidet hierdurch, dass mit dem Gasstrom Wassertröpfchen in das glühende Röhrchen gelangen und ein Zerspringen desselben veranlassen.

Nachdem auf solche Weise die Communication zwischen den Büretten *A* und *B* hergestellt ist, verbindet man die untere Spitze von *A* mit dem Wasserzulauf aus einem Trichter oder einer hochstehenden Flasche. Lässt man während der Verbindung reines Wasser aus dem Schlauchende hervortreten, so bleibt keine Luftblase zwischen Schlauch und Spitze. Man öffnet alsdann die Hähne *a'* und *b'* und lässt durch vorsichtiges Drücken an dem Quetschhahn *q* Wasser in die Bürette *A* einfliessen.

Das zu verbrennende Gasgemisch wird auf diese Weise aus der Bürette *A* durch das Verbrennungsröhrchen *V* getrieben; an dem glühenden Palladiumdraht findet eine vollkommene Verbrennung statt und der Gasrückstand gelangt nach *B*; das hier befindliche Wasser fliesst durch *b'* ab. Man regulirt die Geschwindigkeit des Gasstromes so, dass das aus *b'* abfliessende Wasser keinen zusammenhängenden Strahl bildet. Ist das Wasser in *A* bis zur Bohrung des oberen Hahnes *a''* gestiegen, und alles Gas — mit Ausnahme des kleinen im Röhrchen *V* befindlichen Theiles — nach *B* gelangt, so schliesst man die Hähne *a'* und *b'*, nimmt die Lampe weg und lässt erkalten. Dreht man nun den Hahn *b''* um 90°, so fliesst Wasser aus dem Trichteraufsatz in die Bürette *B* bis der Gasrest wieder unter dem

früheren Druck steht. Die Differenz zwischen der ersten Ablesung in der Bürette *A* und der zweiten in *B* giebt die durch die Verbrennung eingetretene Contraction; durch Multiplication mit $\frac{2}{3}$ erfährt man das Volumen des verbrannten Wasserstoffs.

Statt der zweiten Bürette *B* lässt sich jedes andere passend gestaltete, nicht getheilte Gefäss benutzen, etwa eine 100 CC. Pipette; man bringt in diesem Fall den Gasrest wieder nach *A* zurück, indem man den Wasserzufluss mit dem unteren Ende des Gefässes *B* verbindet und das Wasser aus *a'* abfliessen lässt, und nimmt die zweite Messung ebenfalls in der Bürette *A* vor.

Um über die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode ein Urtheil zu gewinnen, habe ich Versuche mit Wasserstoff-Luftmischungen angestellt, von denen acht aufeinander folgende Resultate ergaben:

Angewendet		Beobachtet	
Wasserstoff Vol.-pCt.	Luft Vol.-pCt.	Contraction	Procent Wasserstoff
3.0	97.9	4.8	3.8
5.0	95.0	7.2	4.8
10.0	90.0	14.7	9.8
12.2	87.8	18.0	12.0
14.0	86.0	21.0	14.0
15.5	84.5	23.4	15.6
17.7	82.3	26.4	17.6
22.0	78.0	32.8	21.9
28.5	72.5	42.2	28.1.

Die Gasmischungen verbrannten sämmtlich ruhig und ohne Explosion.

Nachdem ich mich von der Brauchbarkeit der Methode für die Zwecke der Praxis überzeugt, habe ich dieselbe bei Untersuchungen über die Gase der Cokegeneratoren, welche in letzter Zeit auf der Gasanstalt in München zur Ausführung kamen, angewendet. Die Heizgase wurden aus Coke unter Zuführung von Wasserdampf erzeugt und bestanden der Hauptsache nach aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff. Die Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds wurden in der früher beschriebenen Weise [1]) mit Hülfe der Gasbürette durch aufeinander folgende Absorption mit Kalilauge und salzsaurer Kupferchlorürlösung ausgeführt. Die Analyse des wasserstoffhaltigen Gasrückstandes wurde in folgender Weise ausgeführt.

Nachdem der Stand der Kupferchlorürlösung in der Bürette abgelesen, wird der durch Kautschukschlauch mit Glasstopfen verschlossene Dreiwegehahn *a''* so gedreht, dass die Winkelbohrung des-

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1877, Seite 449. Dingler's Journal 1875, Bd. 227, S. 167.

selben mit dem Innern der Bürette communicirt; man öffnet sodann den unteren Hahn *a'* und lässt einen Theil des Kupferchlorürs ausfliessen, so dass ein Unterdruck im Innern der Bürette stattfindet; nimmt man den Kautschukverschluss der Hahnspitze *a''* weg, so tritt Luft in die Bürette ein, das Kupferchlorür fliesst durch *a'* ab. Man lässt den grössten Theil des Absorptionsmittels — welches wiederholt zur Analyse verwendet werden kann — ausfliessen bis zur 0-Marke, entfernt durch Absaugen den Rest desselben und spült die Bürette in bekannter Weise zunächst mit salzsäurehaltigem, sodann mit reinem Wasser aus. Nachdem man das Gasgemisch unter den Druck der Flüssigkeitssäule im Trichteraufsatz gesetzt und das Volumen desselben gemessen, verbindet man die Spitze des Dreiwegbahnes durch einen kurzen Kautschukschlauch mit dem Verbrennungsröhrchen und der zweiten Bürette und führt die Verbrennung in oben beschriebener Weise aus. Die vollständige Analyse eines aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Gases ist in etwa 20 Minuten beendet. Folgende drei Analysen sind mit einer Gasprobe innerhalb 45 Minuten in unmittelbarer Nähe der Ofenanlage ohne besondere Vorsichtsmassregeln ausgeführt worden; sie geben zugleich ein Anhaltspunkt für die nach der angegebenen Methode selbst unter ungünstigen Bedingungen zu erreichende Genauigkeit.

Kohlensäure	9.0	9.0	8.8
Kohlenoxyd	13.2	13.0	13.1
Beobachtete Contraction .	7.8	7.0	6.8
entsprechend Wasserstoff	5.2	4.7	4.5.

Ueber die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, des Sumpfgases, Aetylens, sowie über die Analyse des Leuchtgases konnten bisher nur vorläufige Versuche angestellt werden, die in der nächsten Zeit vervollständigt werden sollen. Das Kohlenoxydgas verbrennt unter den angegebenen Umständen mit derselben Leichtigkeit wie der Wasserstoff; die Ausführung einer Verbrennungsanalyse erfordert kaum mehr Zeit als die Absorption mit Kupferchlorür und liefert, wie Controlbestimmungen gezeigt haben, mindestens ebenso genaue Resultate. Versuche, das Palladium durch andere Metalle z. B. Platin zu ersetzen, haben bisher ein negatives Resultat ergeben, da bei geringen Mengen brennbarer Gase nur eine unvollständige Verbrennung stattfand, während bei grösseren Mengen Verpuffungen eintreten. Durch die Güte des Hrn. A. Winkler in Freiberg bin ich in den Besitz sehr metallreichen Platin- und Palladium-Asbestes gelangt, welcher für diese Zwecke besonders geeignet erscheint. Ich behalte mir vor, die Versuche nach der hier angedeuteten Richtung weiter auszudehnen und darüber später zu berichten.

München, technische Hochschule, im Mai 1878.

281. P. Schwebel: Ueber aromatische Hydantoine.

II. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXIV.]

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylglycocoll das Phenylhydantoïn entsteht; ich habe dieselbe Reaction auch auf das Tolylglycocoll angewandt und bin dabei zu Resultaten gelangt, die von den in der Phenylreihe erhaltenen einigermaassen abweichen.

Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Tolylglycocoll.

Wenn man äquivalente Mengen von Tolylglycocoll und Harnstoff zusammenschmilzt, verläuft die Reaction anscheinend genau in der beim Phenylglycocoll beobachteten Weise; es findet bei etwa 150° in der gleichmässig geschmolzenen Masse eine lebhafte Gasentwickelung statt, und es entweicht Ammoniak, während Wasser und beträchtliche Mengen Toluidin überdestilliren. Bei näherer Untersuchung der Schmelze ergiebt sich aber, dass die Reaction durchaus nicht so einfach wie bei dem Phenylglycocoll vor sich geht, sondern dass man es mit einem ziemlich verwickelten Process zu thun hat. Denn die krystallinische Masse ist ein Gemenge verschiedener Körper, und es ist mir, trotzdem ich, weil die Ausbeute von wirklich fassbaren Substanzen noch obendrein sehr gering ist, mit beträchtlichen Quantitäten arbeitete, nicht gelungen, den Vorgang vollständig klar zu legen.

Am besten hat sich folgende Methode bewährt. Ich kochte die aus verschiedenen Operationen von über 50 Gr. Paratolylglycocoll herstammenden Schmelzen zunächst mit Alkohol aus; hierbei bleibt eine gewisse Menge ungelöst zurück, die mit den sich sofort ausscheidenden Portionen vereinigt und für sich untersucht wurde. Die abfiltrirte alkoholische Lösung wurde eingedampft und sich selbst überlassen; nach einiger Zeit hatte sich ein weisser, pulveriger Niederschlag gebildet, der abfiltrirt ward, während das Filtrat, weiter eingedampft, neue Mengen der Substanz lieferte. Wenn nach wiederholtem Einengen auf dem Wasserbade sich nichts mehr ausschied, versetzte ich die Flüssigkeit mit Salzsäure und erhielt noch eine reichliche Fällung einer anderen Substanz neben kleinen Mengen des obigen weissen Pulvers. Das restirende Filtrat enthielt schliesslich nichts als salzsaures Toluidin, was von dem beim Schmelzen gebildeten freien Toluidin herstammt. Zur Trennung und Reinigung der beiden Substanzen bot ihr Verhalten zu Ammoniak das geeignetste Mittel; während nämlich der weisse, pulverige Niederschlag sich in jeder beliebigen

[1]) Diese Berichte X, S. 2045.

Menge in verdünntem Ammoniak löst, wird der zweite Körper kaum davon angegriffen.

Aus der ammoniakalischen Lösung wird die erste Substanz durch Salzsäure vollkommen ausgefällt und durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen gereinigt. Auf diese Weise wird sie in Form eines vollkommen weissen Pulvers erhalten, welches selbst unter dem Mikroskop nur Spuren von Krystallisation aufweist. Wird dagegen der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer lösliche Körper in kleinen Portionen (etwa 0.3 Gr. jedesmal) in einem grösseren Quantum Alkohol längere Zeit gekocht, so löst er sich allmählig ganz und scheidet sich beim Erkalten sofort als feinkrystallinischer Niederschlag aus, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Die auf diese Weise umkrystallisirte Substanz ist von der ursprünglichen ihrem Aussehen nach nicht zu unterscheiden, zeigt wie diese keinen normalen Schmelzpunkt und zersetzt sich über 200°. Die Analysen wurden von beiden ausgeführt und deuten auf Tolylhydantoïnsäure

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 = CO\begin{cases} NH_2 \\ N(C_7H_7).CH_2COOH. \end{cases}$$

Es ergaben nämlich:

A. Von dem amorphen Pulver

1) 0.2300 Gr. Substanz 0.1326 Gr. Wasser und 0.4970 Gr. Kohlensäure.

2) 0.2240 Gr. Substanz 0.1360 Gr. Wasserstoff und 0.4826 Gr. Kohlensäure.

B. Aus Alkohol umkrystallisirt

3) 0.221 Gr. Substanz 0.133 Gr. Wasser und 0.4664 Gr. Kohlensäure.

4) 0.225 Gr. Substanz 0.132 Gr. Wasser und 0.4754 Gr. Kohlensäure.

5) 0.1716 gr. Substanz bei 750.8 Mm. Bar. und 16.5° Temperatur ein Volumen von 18.8 Cbm. Stickstoff.

6) 0.2450 Gr. Substanz bei 743.8 Mm. Bar. und 14° Temperatur ein Volumen von 26.8 Cbm. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden					
			1	2	3	4	5	6
C_{10}	120	57.68	58.95	58.75	57.56	57.63	—	—
H_{12}	12	7.77	6.40	6.74	6.69	6.52	—	—
N_2	28	13.46	—	—	—	—	12.51	12.54
O_3	48	23.09	—	—	—	—	—	—
	208	100.00.						

Die Tolylhydantoïnsäure ist unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, wird von heissem Wasser kaum, dagegen von siedendem Alkohol allmählig vollständig gelöst. Mit Leichtigkeit wird sie bei

gewöhnlicher Temperatur von Wasser aufgenommen, dem eine geringe Menge Ammoniak zugesetzt ist und beim Neutralisiren mit Säuren wieder ausgeschieden. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so entsteht ein Silbersalz in Form eines weissen Niederschlages, der in Ammoniak sehr löslich ist und beim Erhitzen einen prächtigen Silberspiegel liefert. Auch die übrigen Salze der Tolylhydantoïnsäure sind sehr löslich.

Der zweite in Ammoniak unlösliche Körper bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, ein silberglänzendes Haufwerk feiner Nädelchen. Er löst sich nicht in Wasser, wohl aber in heissem Alkohol, wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen und zersetzt sich bei etwa 200°. Beim Erhitzen auf einem Platinblech entwickelt er Dämpfe, welche an Cyanate erinnern. Die Analysen stimmten annähernd auf einen Monotolylharnstoff, womit auch das sonstige Verhalten des Körpers in Einklang stände, er ist aber durchaus von von dem durch Sell [1]) dargestellten verschieden. Seine Entstehung würde sich aus dem durch Zersetzung des Tolylglycocolls gebildeten Toluidin und dem Ueberschuss von Harnstoff erklären, doch reichten die geringen mühsam erhaltenen Mengen nicht aus, um nachzuweisen, welcher Reihe dieser Monotolylharnstoff angehört.

Die krystallinische Substanz, die sich beim Auskochen der Schmelze sofort aus dem Alkohol ausscheidet, giebt an siedendes Wasser einen Theil ab, der beim Erkalten in äusserst feinen, weissen Nadeln krystallirt, die, auf einem Filter gesammelt und getrocknet, eine filzige Masse bilden. Er schmilzt bei 210° constant. Die von der Substanz ausgeführte Analyse stimmte wenigstens im Kohlenstoff leidlich auf Tolylhydantoïn:

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 = CO\begin{cases} NH.CO \\ N(C_7H_7)CH_2 \end{cases}.$$

Es ergaben nämlich:

0.2106 Gr. Substanz 0.113 Gr. Wasser und 0.489 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	63.16	63.32
H_{10}	10	5.26	5.96
N_2	28	14.74	—
O_2	32	16.84	—
	190	100.00.	

Auch in seinen Eigenschaften entspricht es dem Phenylhydantoïn. Es krystallisirt wie dieses in feinen, weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser geradezu unlöslich, dagegen löslich in kaltem und siedendem Alkohol. Es wird aber nicht von Alkalien und Säuren angegriffen.

[1]) Sell, Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 158.

Der beim Kochen mit Wasser zurückbleibende Theil des Gemenges lieferte aus Alkohol umkrystallisirt ziemlich starke, undurchsichtige, weisse Nadeln, welche bei 174° constant schmelzen und sich gegen Säuren und Alkalien indifferent verhalten. Doch reichte die aus mehreren Operationen herstammende Menge nicht zu einer Analyse aus.

Es ist auffällig, dass trotz der grossen Aehnlichkeit des Phenylglycocolls mit dem Tolylglycocoll der Process beim Schmelzen mit Harnstoff so verschieden verläuft und auch die Endprodukte so erheblich in ihren Eigenschaften differiren. Denn während die Bildung von Phenylhydantoïn verhältnissmässig glatt vor sich geht, laufen bei der Operation in der Tolylreihe offenbar verschiedene Reactionen neben einander her; während ferner die Phenylhydantoïnsäure eine sehr ephemere Existenz hat, zeichnet sich die Tolylhydantoïnsäure durch ausserordentliche Beständigkeit und Unlöslichkeit aus.

---

282. P. Schwebel: Ueber die Einwirkung von Bromwasser und von salpetriger Säure auf Phenylglycocoll.

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

Da mir bei Gelegenheit der Arbeit über aromatische Hydantoïne grössere Mengen Phenylglycocoll zu Gebote standen, habe ich gleichzeitig das Verhalten desselben zu Bromwasser und zu salpetriger Säure untersucht und gefunden, dass das Phenylglycocoll in ersterer Hinsicht dem Anilin nahe steht, in letzterer aber dem Charakter eines secundären Amins entspricht. Es wird, wie Landolt[1]) dies beim Anilin gezeigt hat, selbst aus sehr verdünnten Lösungen durch Bromwasser als Tribromverbindung ausgefällt, und liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosophenylglycocoll.

Tribromphenylglycocoll.

Versetzt man eine verdünnte wässrige Auflösung von Phenylglycocoll tropfenweise mit Bromwasser, so wird jeder Tropfen augenblicklich entfärbt und ein weisser Niederschlag erzeugt. Wenn nun durch den letzten hinzugefügten Tropfen die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt wird und die Färbung nicht nach einiger Zeit wieder verschwindet, so ist die Reaction beendet und alles Phenylglycocoll in die Bromverbindung übergeführt. Der flockige, weisse Niederschlag, der sich bald absetzt, ist in kaltem Wasser absolut unlöslich und löst sich kaum in heissem Wasser, ebensowenig in Säuren oder Alkalien; dagegen wird er von heissem Alkohol aufgenommen, ohne dass er sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Es gelang schliesslich, ihn

---

[1]) Landolt, diese Berichte II, S. 770.

durch längeres Kochen in Eisessig zu lösen und daraus umzukrystallisiren. Die Bromverbindung stellt dann getrocknet eine farblose Masse dar, die aus mikroskopischen Nadeln besteht; sie ist, wie die Analyse ergiebt, ein Tribromsubstitutionsprodukt, und die drei Atome Brom sind in den aromatischen Kern eingetreten, da sie sich durch Kochen mit Alkalien nicht eliminiren lassen:

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH(C_6H_5) \\ \vdots \\ COOH \end{array} + 6Br = \begin{array}{l} CH_2 NH(C_6H_2Br_3) \\ \vdots \\ COOH \end{array} + 3HBr.$$

Es ergaben bei der Analyse:

1) 0.2520 Gr. Substanz 0.0472 Gr. Wasser und 0.2246 Gr. Kohlensäure.

2) 0.3184 Gr. Substanz 0.4663 Gr. Bromsilber.

	Berechnet		Gefunden 1	Gefunden 2
C_8	96	24.74	24.31	—
H_6	6	1.55	2.07	—
Br_3	240	61.86	—	62.28
N	14	3.61	—	—
O_2	32	8.34	—	—
	388	100.00.		

Nitrosophenylglycocoll.

Man löst das Phenylglycocoll in Schwefelsäure und fügt so lange Kaliumnitrit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; die durch Suspension desselben getrübte Flüssigkeit scheidet alsbald eine reichliche Menge feiner braungefärbter Nadeln aus, welche abfiltrirt und aus mässig erwärmtem Wasser nach Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurden. Jedoch gelingt es schwer, die Substanz, besonders in grösserer Menge, vollkommen zu reinigen, da sie sich ausserordentlich leicht beim Erwärmen ihrer Lösung zersetzt. Am reinsten erhielt ich sie unmittelbar bei der Reaction, nachdem ich die ersten, mit braunem Oel und Harz untermengten Portionen abfiltrirt hatte, aus der Mutterlauge in langen, glänzenden, gelben Nadeln, welche sehr spröde sind und bei 105° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen entwickelt der Körper einen nitrobenzolartigen Geruch, und es bleibt eine rothe Flüssigkeit zurück. Derselbe ist eine Nitrosoverbindung und zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure in ausgezeichneter Weise.

Bei der Analyse ergaben:

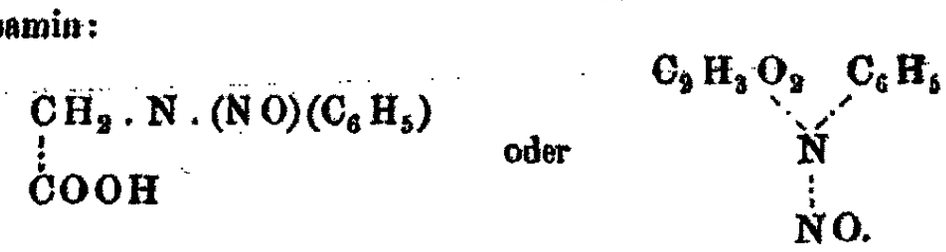
1) 0.2230 Gr. Substanz 0.1022 Gr. Wasser und 0.4390 Gr. Kohlensäure.

2) 0.2516 Gr. Substanz 0.1150 Gr. Wasser und 0.4920 Gr. Kohlensäure.

3) 0.2518 Gr. Substanz bei 761 Mm. Bar. und 15° Temperatur ein Volumen von 33.8 Cbm. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden 1	2	3
C_8	96	53.33	53.69	53.33	—
H_8	8	4.44	5.09	5.07	—
N_2	28	15.56	—	—	15.74
O_3	48	26.67	—	—	—
	180	100.00.			

Die Substanz ist also Nitrosophenylglycocoll oder Phenylglycolnitrosamin:



Dasselbe ist in Alkohol und Aether ausserordentlich löslich, leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem, und zersetzt sich beim Kochen. Dabei zeigt das Nitrosophenylglycocoll alle Eigenschaften einer Säure: es wird von Ammoniak mit Begierde aufgenommen und auf Zusatz von Salzsäure zum Theil in Oeltropfen, zum Theil in kleinen Krystallen wieder ausgeschieden; es löst sich in Natriumcarbonat unter Aufbrausen, und das entstehende Natriumsalz giebt mit Silbernitrat einen reichlichen, gelben Niederschlag, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus sternförmigen Krystallen besteht und sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Correspondenzen.

283. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für pract. Chemie (No. 5) giebt Hr. Fittica eine ausführliche Beschreibung seiner ausgedehnten Untersuchungen über Nitrobenzoësäuren, von denen er bereits verschiedene Mittheilungen in den Berichten (1875—1877) veröffentlicht hat. Hr. Fittica hält natürlich seine Ansicht über die Existenz der sog. vierten Nitrobenzoësäure (Schmpkt. 127°), deren Bereitungsweise Ber. X, 481 angegeben ist, fest. Ihr Bariumsalz krystallisirt nach Hrn. Fittica mit $4H_2O$ und ihr Aethyläther, dargestellt aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung schmilzt bei 37°. Als physikalisch mit dieser Nitrosäure isomer betrachtet er die durch Eintragen von 1 Th. Benzoësäure in ein Ge-

misch von 2 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und 2 Th. conc. Schwefelsäure unter Vermeidung einer über 60° steigenden Temperatur erhaltene Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 136°, deren Bariumsalz ebenfalls 4 Mol. H_2O enthält und die denselben bei 37° schmelzenden Aether liefert. Von der der Nitrobenzoësäure (Schmpk. 127°) entsprechenden Amidosäure (über deren Darstellung vgl. Ber. X, 483), welche bei 160° schmilzt, hat er das Bleisalz als amorphes schweres Pulver, die schwefelsaure Verbindung

$$(C_6H_4NH_2.CO_2H)_2H_2SO_4 + H_2O$$

als eine in kurzen, dicken, gelblichen, bei 235° schmelzenden Prismen krystallisirende Substanz, dann das Zinndoppelsalz, dessen Schmelzpunkt er jetzt als variabel gefunden hat, beschrieben. Zuletzt bespricht Hr. Fittica die Darstellung des dieser Nitrobenzoësäure entsprechenden Aldehyds (s. Ber. X, 1630). Die Ueberführung der vierten Nitrobenzoësäure in die Metanitrosäure kann nach Hrn. Fittica leicht durch kaustische Alkalien, die der vierten Amidosäure in die Metaverbindung durch Ammoniak bewerkstelligt werden. Alsdann sind die citronengelben Nitrobenzoësäuren (s. Ber. X, 485) beschrieben und zwar jetzt drei.

1. bei 142° schmelzend, in 309 Theile Wasser bei 16° löslich, ein citronengelbes Bariumsalz mit $4H_2O$, einen in gelben, bei 41° schmelzenden Prismen krystallisirenden Aether und eine bei 178° schmelzende Amidoverbindung (die Metaamidobenzoësäure schmilzt bei 174°) bildend, deren schwefelsaures Salz farblos, bei 240° schmelzend, und deren Bleisalz gelb und wasserfrei ist.

2. bei 128° schmelzend und in 284.5 Theile Wasser löslich, deren Bariumsalz gelb ist und $4H_2O$ enthält, deren vorsichtig dargestellter Aether bei 38—39° und deren Amidoverbindung bei 170° schmilzt.

3. bei 135° schmelzend, chemisch identisch mit der vorhergehenden.

Hr. Fittica hat ferner die Aether der Azoverbindungen der drei bekannten Nitrobenzoësäuren noch einmal dargestellt, um ihre Isomerie festzustellen. Der Aether der Orthoazobenzoësäure bildet hochrothe, bei 138—139° schmelzende Nadeln, der der Paraazobenzoësäure röthlich gelbe, bei 88° schmelzende, dicke Prismen, der der Metaazobenzoësäure rothgelbe, bei 99° schmelzende Nadeln. Der Azoäther aus der citronengelben Nitrobenzoësäure (Schmpk. 142°) schmolz bei 102°, also 3° höher als der Aether der Metaverbindung und Hr. Fittica glaubt daher ihn als verschieden von diesem halten zu müssen.

Endlich beschreibt Hr. Fittica einige molekulare Verbindungen, Benzoëäther-Nitrobenzoëäther, eine fast ohne Zersetzung bei 282—285° siedende Flüssigkeit von schwachem, etwas stechenden und durchaus nicht an Benzoëäther erinnernden Geruch, die bei der Verseifung Benzoë-Nitrobenzoësäure lieferte. Diese schmilzt bei 136—137°, erstarrt bei 130°, wird durch Einleiten von Wasser-

dampf nicht zersetzt, ist in 861.8 Th. Wasser von 16° löslich und spaltet sich in heisser wässeriger Lösung in Benzoësäure und die vierte Nitrobenzoësäure. Mit ihr gleichen Schmelz- und Erstarrungspunkt besitzt eine Benzoë-Nitrobenzoësäure, welche sich von der citronengelben Nitrobenzoësäure ableitet.

Die vierte Nitrosäure bildet endlich auch mit ihrer Amidosäure eine molekulare Verbindung, die bei 156—158° oder bei 158—160° schmilzt, in 57.8 Th. Wasser von 16° sich löst, ein Bleisalz liefert und durch Schwefelsäure in ihre Componenten zerlegt wird. Ebenso bildet die citronengelbe Nitrosäure vom Schmpk. 128° mit ihrer Amidosäure eine Verbindung, die bei 158—160° schmilzt, aber erst in 96.2 Th. Wasser von 16° sich löst. Hr. Fittica betrachtet sie daher als isomer mit der vorhergehenden Verbindung. Es würden demnach nach Hrn. Fittica nicht weniger als sechs chemisch isomere Nitrobenzoësäuren existiren.

Hr. Ost hat darauf Untersuchungen über die Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren und der Benzoësäure in Wasser mitgetheilt. Nach seinen Erfahrungen muss man mit in der Wärme möglichst concentrirten Lösungen arbeiten, um die Löslichkeit der Säuren bei niederen Temperaturen richtig zu finden, weil sie Neigung besitzen übersättigte Lösungen zu bilden. Es lösen sich ein Theil

Salicylsäure in	1050—1100	Th. Wasser
Oxybenzoësäure in	265	- -
Paroxybenzoësäure in	580	- -
Benzoësäure in	640	- -

Hr. Nencki hat gefunden, dass beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Phenol zuerst CO_2 ausgetrieben wird und dann bei weiterem Erhitzen bei 140° beginnend Ammoniak entweicht und Melamin gebildet wird. Ausserdem hat er ein saures Melaminsulfat $C_3H_6N_6 . H_2SO_4$ dargestellt. Dasselbe wird schon durch Wasser zersetzt.

Hr. Nencki theilt ferner mit, dass die früher von ihm beschriebene durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Guanidodikohlensäureäther $C(NH)(NH . CO_2C_2H_5)_2$ erhaltene und als Guanolin bezeichnete Base nichts anderes sei als Guanidinmonokohlensäureäther $C(NH)(NH_2)(NHCO_2 . C_2H_5)$. Sie ist eine einbasische Säure. Endlich hat Hr. Nencki gefunden, dass der zuerst von Wallach und Heymer durch Erhitzen syrupförmiger Milchsäure mit wasserfreiem Chloral erhaltene, dem Chloralid analoge Milchsäuretrichloräthylidenäther in beliebiger Menge leicht gewonnen werden kann, wenn Chloralhydrat in syrupförmiger Milchsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und der Lösung ein dem Chloralhydrat gleiches Gewicht engl. Schwefelsäure hinzugefügt wird. Auf Wasserzusatz scheidet sich der Aether als schweres Oel ab.

In Dingler's Journal (April 1, 2) wird zunächst über die zu Ocker am Harz ausgeführte Scheidung von silberhaltigem Kupfer und die Darstellung von Kupfervitriol referirt. Alsdann beschreibt Hr. Büchner eine von ihm an der Bunte'schen Gasbürette getroffene Aenderung.

Hr. P. Ebell theilt Versuche über das Verhalten der nur mit Alkali geschmolzenen Gläser mit. Er hat bereits früher nachgewiesen, dass die durch Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bewirkte Gelbfärbung der Gläser auch durch Eintragen von Schwefel in geschmolzenes Glas hervorgebracht werden könne, wenn der Gehalt des Glases an Kieselsäure unter einer gewissen Grenze bleibt. Um diese Grenze festzustellen, hat er in Wasserglas, welches aus reinem Kaliumcarbonat und Kieselerde hergestellt war, und bei welchem der Gehalt an SiO_2 für dieselbe Menge K_2CO_3 wechselte, Schwefel eingetragen und gefunden, dass eine Gelbfärbung zu bemerken war, wenn auf je ein Aequivalent der Base nicht mehr als 2.6 Aequivalente SiO_2 kamen und die Färbung war um so tiefer, je weniger SiO_2 im Verhältniss zur Base angewendet worden war. Früher schon hatte er gefunden, dass für Kalk- und Barytgläser dieses Grenzverhältniss von Basis zu Säure 1 : 2.5 sei, so dass nach Hrn. Ebell dieses Verhältniss als Sättigungscapacität der Basen der Kieselsäure gegenüber anzunehmen wäre. Vermehrt man den Zusatz von Kieselerde, so findet beim langsamen Erkalten eine Entglasung statt und Hr. Ebell konnte in solchem entglasten Wasserglas zwar mit blossem Auge sechsseitige Krystalloïde, jedoch selbst bei stärkster Vergrösserung keine Krystallindividuen wahrnehmen. Dass die Entglasung von der in der geschmolzenen Glasmasse gelösten und beim Erkalten in krystallinischem Zustande sich ausscheidenden Kieselsäure herrühre, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass ein solches Wasserglas mit verdünnter Salzsäure längere Zeit digerirte und alsdann mit Natriumcarbonat behandelt, einen krystallinischen Rückstand von reinem SiO_2 hinterliess. Das Verhältniss der amorphen, d. h. der mit der Base verbunden gewesenen Kieselsäure, zur Base selbst erwies sich gleich 2.77 : 1, also ungefähr ebenso wie das auf anderem Wege gefundene.

In einer zweiten Abhandlung weist Hr. Ebell nach, dass die Menge Kohlensäure, welche durch Glühen von Kaliumcarbonat mit SiO_2, durch die Kieselsäure verdrängt wird, abhängig ist von dem Mengenverhältniss der beiden angewandten Substanzen, so dass bei einem sehr grossen Ueberschuss von K_2CO_3 1 Mol. SiO_2 etwa 1 Mol. CO_2 auszutreiben vermag, bei grösseren SiO_2-Mengen dagegen die Quantität der ausgetriebenen Kohlensäure stets abnimmt, bis, wie oben bereits angeführt, beim Grenzverhältniss schliesslich 2.5 Mol. SiO_2 zur Austreibung von 1 Mol. CO_2 erforderlich sind.

Ferner hat Hr. Ebell gefunden, dass, wenn man Wasserglas in Wasser löst, mit Weingeist fällt, den Niederschlag wieder löst und fällt u. s. w., stets alkaliärmere Silicate gefällt werden, also der Weingeist dem Wasserglas einen Theil des Alkalis entzieht. Bei der Dialyse von Wasserglas geht nicht nur das Alkali, sondern auch Kieselsäure durch die Membran, jedoch steigt ununterbrochen im Dialysator das Verhältniss der Kieselsäure zum Alkali. Endlich hat Hr. Ebell constatirt, dass eine heisse Natronwasserglaslösung fähig wird, Schwefel aufzulösen (nachgewiesen durch Bleilösung), wenn wenigstens 1 Aeq. NaHO auf 2.1 Aeq. SiO_2 in dem Wasserglase vorhanden war, dass also bei diesem Verhältnisse schon freie Base in der Lösung sich befand. Er glaubte daher annehmen zu dürfen, dass auch in seiner Lösung ein neutrales Wasserglas bei dem Verhältniss 2.5 Säure : 1 Base vorliege.

Hr. Kathreiner giebt die Fortsetzung seiner bereits erwähnten Untersuchungen über die Verlässlichkeit der Gerbsäurebestimmungsmethoden und findet, dass die von Löwenthal angegebene und später verbesserte Methode: „Titriren des Gerbstoffauszugs mit Chamäleon, Fällen der Gerbsäure mit Leim und abermaliges Titriren der oxydablen, in der ursprünglichen Lösung zugleich mit der Gerbsäure enthaltenen Substanzen", völlig übereinstimmende Resultate gebe. Hr. Kathreiner bespricht dann noch ausführlich die zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln.

Hr. F. Fischer giebt den Anfang einer Abhandlung über das Brennen von Ziegelsteinen in Ringöfen; Hr. Lunge eine Erwiderung auf den Angriff des Hrn. Harter bezüglich der denitrirenden Function des Gloverthurms (vergl. Berichte XI, S. 806).

Hr. M. Buchner hat den Gehalt verschiedener Weine an Weinstein und die Löslichkeit des Weinsteins in verdünntem Weingeist bestimmt. Der Weinsteingehalt der von ihm untersuchten Weine schwankte zwischen 0.09 und 0.24 pCt.

Hr. Wurster endlich giebt eine Anleitung, um aus der Aschenbestimmung eines Papiers den Gehalt desselben an Farbstoff zu berechnen.

---

284. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Will. Black in Hedworth und David Hill in South Shields. Fabrikation von Natrium- und Kaliumsulfat. (Engl. P. v. 14. Juni 1877.) Das Chlornatrium oder Chlorkalium wird durch Abgangswärme vorgetrocknet und kommt warm mit der Schwefelsäure in Berührung, welche so stark als möglich und ebenfalls erwärmt ist. Dadurch werden die grossen Temperaturdifferenzen, denen die Apparate ausgesetzt sind,

eingeschränkt. Diese haben einige Abänderungen erfahren. Die Erfinder wenden einen horizontal liegenden Cylinder als Zersetzungsbehälter an. Derselbe hat am oberen Theile Oeffnungen zum Einfüllen des Salzes und der Säure, sowie zum Abführen der Salzsäure. Am unteren Theile kann eine Thür die Oeffnung zum Herausnehmen des Sulfats hermetisch verschliessen. In dem Cylinder befindet sich eine mit Schaufeln versehene Welle, welches Rührsystem durch einfaches Räderwerk in Bewegung gesetzt wird. Die Säure wird insgesammt auf einmal in den Cylinder gebracht, während 30 pCt. des Salzes am Ende der Operation hinzugefügt werden. Die Abgangswärme des Ofens, in welchem das Reactionsproduct zur völligen Austreibung der Wärme erhitzt wird — ein Ofen mit rotirendem, kreisrunden Herd und festem Rührwerk oder umgekehrt — dient zur Erwärmung des Cylinders, die aus diesem mit den Gasen abgehende Wärme zur Trocknung des Salzes.

Peter Spence und Francis Mudie Spence in Manchester. Verbesserungen in der Fabrikation von Alaun. (Engl. P. 2579, v. 4. Jan. 1878.) Die Verbesserungen bestehen in einem systematischen Auslaugen des Thonschiefers mit Schwefelsäure. Drei Gefässe, *a*, *b* *c*, werden mit Material gefüllt. In *a* kommt die Säure, welche nach genügender Digestion den Schiefer vollständig erschöpft. Die Flüssigkeit gelangt dann nach *b*, dann nach *c*, von wo sie abgelassen wird. Gefäss *a* bekommt eine frische Füllung Schiefer, *b* erhält frische Säure, welche dann nach *c* und von da nach *a* gelangt. Alsdann erhält *b* frischen Schiefer, *c* frische Säure u. s. w.

Peter Spence und Francis Mudie Spence in Lancaster. Fabrikation von Alaun. (Engl. P. 2612, v. 5. Jan. 1878.) Die Erfinder bestimmen zunächst den Gehalt eines rohen Thonerde-Sulfats an Thonerde und Schwefelsäure, fügen die berechnete Menge Chlorkalium hinzu und dann soviel eines löslichen Sulfats (von Natrium, Magnesium oder Eisen), dass dessen Schwefelsäure zur Alaunbildung ausreicht. Bei der Auflösung der Mischung tritt Umsetzung ein und aus der Lösung krystallisirt Alaun, während das entstandene Chlorid in Lösung bleibt.

Hugh Mc. Culloch Drummond in Irvine und Will. J. A. Donald in Glasgow. Fabrikation chromsaurer Salze. (Engl. P. 2594, v. 5. Juli 1877.) Das fein gepulverte Chromerz (100 Gewth.) wird mit Kalk (250 Th.) und Kalium- oder Natriumsulfat (125 bezw. 100 Th.) unter Hinzufügung von Schwefelsäure (40 Th.) geglüht. Durch letzteren Zusatz entsteht Kaliumbisulfit, welches das Chromerz zersetzt.

Karl Funk und Adolf Eltze in Helmstedt. Verfahren zur Bereitung von phosphorsaures Natron enthaltenden Seifen. (D. P. 1247 v. 27. Juli 1877.) Die Erfinder nehmen die Existenz einer Verbindung zwischen Seife und phosphorsaurem Natrium an und

setzen der Seife beim Sieden eine Lösung von 10 pCt. $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ im Minimum hinzu. Die so erhaltenen Seifen sollen manche Vorzüge besitzen. Die Flüssigkeiten nach Benutzung derselben haben Düngwerth.

Rich. Dixon in Rochdale (Engl. P. 2655, v. 30. Juli 1877) stellt eine trockene Desinfections-Seife in Pulverform dar aus 2½ Pfd. Soda, ¾ Ctr. Rock-soda, 1 Pint Leinöl, 2 Pfd. Harz, 1 Unze Chlorkalk, 1 Unze Campher, 3 Gills (= ¼ Pint) Carbolsäure, 2 Pfd. Gummi, 10 Pfd. schwarzer Seife und 8 Pfd. 14 Unzen Wasser.

Mary Welton hat ein Engl. P. 2663, v. 10. Juli 1877 auf das Conserviren von Fleisch durch Injection einer Kochsalzlösung, die aus einem hochliegenden Gefäss in die Injicirröhre fliesst, erhalten.

J. Brünjes und H. Jacobsohn in Leopoldshall. Füllmasse für Gasuhren und Gasometer. (D. P. 1244, v. 4. Juli 1877.) Die bereits durch früher landesrechtliche Patentirung bekannt gewordene Masse ist eine Lösung von Chlormagnesium oder von Chlormagnesium und Chlorcalcium, die ausser ihrer Unempfindlichkeit gegen Temperaturveränderungen den Vortheil besitzt, Ammoniak und Kohlensäure aus dem Leuchtgase zu absorbiren.

Heinrich Hirzel in Leipzig. Retorte mit sphärischen Erweiterungen zur Oelgasbereitung. (D. P. 1218, v. 23. Oct. 1877, Zusatz zu dem D. P. 405, s. S. 423 der Ber.) Die früher patentirte Kugelretorte hat mehrere kugelförmige oder ähnlich gestaltete Erweiterungen erhalten.

Aug. Klönne in Dortmund. Reinigungsverfahren für Gase und die erforderlichen Apparate. (D. P. 1215, v. 20. October 1877.) Die Gase, Leuchtgase oder Hohofengase, werden durch „Wascher" und „Reiniger" geleitet. Das Leuchtgas passirt im Wascher starke Ammoniakflüssigkeit und tritt dann in den Scrubber. Dieser enthält auf übereinander liegenden geneigten Böden das Reinigungsmaterial, so zwar, dass dieses unter sich zusammenhängt und sich dabei in continuirlicher oder in intermittirender Bewegung nach abwärts befindet. Bei Leuchtgas ist dies Kies, durch welchen von oben nach unten starke Ammoniakflüssigkeit rieselt, welche die Unreinigkeiten aus dem Gase aufnimmt und in den Wascher führt. Durch die Bewegung des Kieses wird die Bildung von vertheerten Kanälen vermieden und der abgesetzte Theer wieder abgescheuert. Das Gas kann dann noch durch einen ähnlich construirten Reinigungsapparat, welcher Laming'sche Masse oder dergleichen enthält, geleitet werden. Bei der Reinigung der Hohofengase von Flugstaub treten diese mit Wasser am obern Ende des Kies-Scrubbers ein und unten aus.

Adalbert Wachhausen in Wiesbaden stellt einen braunen Farbstoff (Engl. P. 2649, v. 10. Juli 1877) aus den Rückständen der Fuchsin- und Magentaroth-Fabrikation her. Dieselben werden

mit einer Alkali- oder Alkalicarbonatlösung behandelt. Die ungelöste, arsenfreie Masse wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und in Alkohol oder Phenol gelöst. In der Lösung wird durch Zink und Salzsäure Wasserstoff entwickelt, wodurch eine rein braune Farbe hervortritt. Die Lösung wird von dem überschüssigen Zink getrennt und abgedampft, oder der Farbstoff wird daraus mittelst kalten Wassers gefällt.

Simon Walser in München. Gypsbrennofen. (D. P. 983, v. 21. Sept. 1877.) In den bisher gebräuchlichen, den Backöfen ähnlich gebauten Gypsöfen muss der Gyps mit hölzernen Krücken umgerührt werden, um ein gleichmässiges Präparat zu erzielen. Der Erfinder hat seinen Ofen aus Eisen construirt, der Behälter, welcher den Gyps enthält, ist cylindrisch und rotirt langsam um eine Längaxe. Diese ist fest und trägt Schaufeln im Innern des Kessels, welche den Inhalt beständig umdrehen.

Berichtigungen.

Heft 5,	Seite	462,	Zeile	2 v. o.	lies:	„Xylolsulfamide“ statt „Xylolsulfosamide“.
- 5,	-	464,	-	18 v. u.	lies:	„33.25“ statt „35.25“.
- 5,	-	465,	-	7 v. u.	lies:	„andere Formeln“ statt „eine andere Formel“.
- 7,	-	698,	-	1 v. o.	lies:	„vier Mol.“ statt „ein Mol.“
- 7,	-	699,	-	10 v. o.	lies:	„4.54“ statt „5.54“.
- 7,		727,	-	5 v. o.	lies:	„Acetonylharnstoff“ statt „Acetoxylharnstoff“.
- 7,	-	727,	-	15 v. u.	ist vor „oder“	„Nadeln“ einzuschalten.
- 7,	-	771,	-	2 v. u.	lies:	„10 pCt.“ statt „20 pCt.“
- 8,	-	997,	-	17 v. u.	lies:	„Malétra“ statt „Malétro“.
- 8,	-	1002,	-	3 v. o.	lies:	„Walzen“ statt „Wasser“.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Mai 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 27. Mai 1878.

Vorsitzender: Herr H. Wichelhaus.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Begrüsst werden die Herren Prof. Schröder aus Karlsruhe als Gast und Prof. F. Beilstein aus St. Petersburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. F. A. Falk, Professor, Kiel;

Dr. Herm. Endemann, 128 Worth Street, } New-York U. S. A.;
Dr. Georg A. Prochazka, 162 Second Avenue, } New-York U. S. A.;

Adolph Peters, Chemiker in d. landwirthschaftl. Versuchsstation in Hildesheim;

Arthur Pearson Luff, Demonstrator of Chemistry in St. Mary's Hospital, Medical-School Paddington, London;

Carl Küffner, Zuckerfabrik in Diószegh (Ungarn):

Edmund Mahn, Chemische Fabrik in Pommerensdorf bei Stettin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Heinrich v. Miller, Leipzig, Univ.-Laborat. (durch E. v. Meyer und A. Weddige);

A. Bauknecht,
G. Hörmann,
M. Lämmerzahl,
M. Markendorf,
A. Staub,
Fr. Zeitler, } Chem. Univ.-Laborat. Erlangen (durch v. Gorup und A. Hilger);

Julius Busch, stud. rer. nat. Bonn, Weberstr. 48 (durch O. Wallach und L. Claisen);

Emil Balthasar Schmidt, Dr. phil., Liegnitz in Schlesien, Adr. C. Schäche u. Sohn (durch V. Merz u. W. Weith);

Alexander Beer, stud. chem., Berlin, C. Jerusalemer-Str. 18 (durch Eug. Sell und F. Tiemann);
Ernest Clarendon Gill, Berlin, Chem. Univ.-Laborat. (durch Eug. Sell und F. Tiemann);
Dr. Moritz Hercz, Apotheker in Miscolz, } in Ungarn
Geza Gallik, Apotheker in Sator Allya Ujehly, } (durch G. Niederist u. E. v. Sommaruga).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Rud. Bässmann. Ueber die Tribrombenzolsulfosäure aus symmetrischem Tribrombenzol und deren Zersetzungen. Inaug.-Dissert. Hamburg 1878. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Mittheilungen.

285. H. Schröder: Beiträge zum Sterengesetz.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Mai 1878.)

C. Die Sulfurete und Arsenide von Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Pb.

18) Mehrere der lehrreichsten Gruppen in Hinsicht auf das Walten einer Elementarstere liefern die Sulfurete und Arsenide. Die Arsenstere selbst wird durch die beiden allotropischen Zustände des Arsens und durch die arsenige Säure und Arsensäure vollkommen klar gelegt. Die hierher gehörigen Beobachtungen einzeln anzuführen, würde zu viel Raum in Anspruch nehmen; ich gebe daher nur das Resultat der Beobachtungen an.

19) Das sogenannte amorphe, wahrscheinlich reguläre Arsen, hat nach Hittorf's und nach Bettendorf und Wüllner's Messungen genau das Volum $v = \underline{15.9}$; das rhomboëdrische Arsen hat das Volum $\underline{13.1}$ bis $\underline{13.2}$; die rhombische, arsenige Säure nach Paul Groth das Volum $\underline{47.7}$; die reguläre arsenige Säure und die Arsensäure haben das Volum $\underline{53.0}$ etwa.

Diese Thatsachen stellen es ausser Zweifel, dass die Arsenstere $= \underline{5.30}$ ist. Es ergeben sich mit derselben sofort in einfachster Weise die Volummolekel:

a. Rhomboëdrisches Arsen $= \overline{As_2^5} = 5 \times \overline{5.30} = 26.5 = 2 \times \underline{13.25}$ w. beob.

b. Amorphes (reguläres) Arsen $= \overline{As_1^3} = 3 \times \overline{5.3} = \underline{15.9}$ exact w. beob.

c. Rhombische arsenige Säure $= \overline{As_2^6}O_3^3 = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7}$ exact w. beob.

d. Reguläre arsenige Säure $= \overline{As_2^5}O_3^5 = 10 \times \overline{5.3} = \underline{53.0}$ w. beob.

e. Arsensäure $= \overline{As_2^5}O_5^5 = 10 \times \overline{5.3} = \underline{53.0}$ w. beob. von Schröder und von Filhol.

20) Der Schwefel für sich als monokliner Schwefel hat die Stere $\overline{5.4}$, und ist $\overline{S_1^3} = 3 \times \overline{5.4} = \underline{16.2}$ beob. Ebenso der reguläre gewöhnliche Phosphor ist $\overline{P_1^3} = 3 \times \overline{5.4} = \underline{16.2}$ beob. In den meisten Metallsulfureten hat der Schwefel jedoch genau die Stere des Arsens $= \overline{5.3}$, und ersetzt sehr häufig das Arsen ohne Volumänderung. Ebenso hat der Phosphor in den Phosphaten die Stere $\overline{5.3}$, wie das Arsen in den Arsenaten. Schwefel und Phosphor im isolirten Zustand zeigen wohl deshalb eine etwas grössere Stere $\overline{5.4}$, weil ihr Volum verhältnissmässig viel näher beim Schmelzpunkt beobachtet ist.

21) Im Pyrit und Markasit $= FeS_2$ ist der Schwefel auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums condensirt. Der reguläre Pyrit und der rhombische Markasit unterscheiden sich nur durch die waltende Stere; im Pyrit herrscht die Schwefelstere, im Markasit die Eisenstere. Beide enthalten das Eisen als Fe_2^3, wie alle Eisensulfurete und Eisenarsenide. Die Volummolekeln sind:

a. Pyrit $= Fe_2^3\overline{S_4^6} = 9 \times \overline{5.3} = 47.7 = 2 \times \underline{23.85}$; genau, wie für FeS_2 reg. beob.

b. Markasit $= \overline{Fe_2^3}S_4^6 = 9 \times \overline{5.52} = 49.68 = 2 \times \underline{24.84}$ genau, wie von G. Rose beob.

22) In allen anderen Sulfureten und Arseniden des Eisens, Cobalts, Nickels und Kupfers hat der Schwefel und das Arsen je 2 Steren; sie sind darin enthalten als S_1^2 und As_1^2.

Für die Eisensulfurete ergeben sich die Volummolekel:

c. Troilit $= Fe_2^3\overline{S_2^4} = 7 \times \overline{5.3} = 37.1 = 2 \times \underline{18.55}$ exact, wie von G. Rose und von Rammelsberg beob.

d. Eisensesquisulfuret $= Fe_2^3\overline{S_3^6} = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7}$ wie von Rammelsberg beob.

e. Magnetkies $= Fe_8^{12}\overline{S_9^{18}} = 30 \times \overline{5.3} = \underline{159.0}$ wie von G. Rose und von Rammelsberg beob.

23) Die Arsenide von Eisen und Cobalt sind:

f. Leucopyrit = $Fe_2^3 \overline{As_3^6}$ = $9 \times \overline{5.3}$ = $\underline{47.7}$; rhombisch; wie von Güttler i. M. beob.

g. Arseneisen, Löllingit = $Fe_2^3 \overline{As_4^3}$ = $11 \times \overline{5.3}$ = 58.3 = $2 \times \underline{29.15}$; rhombisch; wie von Th. Scheerer, Breithaupt und Illing i. M. beob.

h. Speiscobalt = $Co_2^3 \overline{As_4^6}$ = $11 \times \overline{5.3}$ = 58.3 = $2 \times \underline{29.15}$; regulär; wie von Varrentrapp und von Sandberger beob.

In diesen regulären und rhombischen Arseniden von Fe und Co ist stets R_2^3 und As_1^2 enthalten, und es waltet darin die Arsenstere. Nur der Tesseralkies oder Skutterudit von Skutterud, Norwegen, macht insofern eine Ausnahme, als ihm die Cobaltstere zu Grunde liegt; und es ist

i. Skutterudit = $\overline{Co_2^3} As_6^{19}$ = $15 \times \overline{5.52}$ = 82.8 = $2 \times \underline{41.4}$ wie von Th. Scheerer beob. Er ist regulär.

24) Das Volum des Arsenikkieses = $FeS_2 + FeAs_2$ erweist sich genau als Summe der Volume von FeS_2 und $FeAs_2$, d. h. von Pyrit und Löllingit; und die Volummolekel des rhombischen Arsenikkieses ist daher:

k. Arsenikkies = $Fe_2^3 \overline{S_2^3} \overline{As_2^4}$ = $10 \times \overline{5.3}$ = $\underline{53.0}$ wie i. M. vielfach beob.

25) Ganz entsprechend schliesst sich diesen Verbindungen auch der rhombische Weissnickelkies an, als

l. Weissnickelkies = $Ni_2^3 \overline{As_4^8}$ = $11 \times \overline{5.3}$ = 58.3 = $2 \times \underline{29.15}$ wie von Breithaupt und von Sandberger beob.

26) Die Ableitung der vorstehend unter f. bis l. mitgetheilten Volummolekeln ergiebt sich wie folgt:

I. Dass alle diese Körper, mit Ausnahme von i., gleiches Volummaass, d. i. gleiche Steren haben, ergiebt sich aus den mit den beobachteten Volumen sich herausstellenden Isosterismen:

a. Rhombische arsenige Säure = As_2O_3; Eisensesquisulfuret = Fe_2S_3, Leucopyrit = Fe_2As_3 = $\underline{47.7}$ sind isoster.

b. Zwei Molekel rhomboëdrisches Arsen = As_4; glasige arsenige Säure = As_2O_3; geglühte Arsensäure = As_2O_5 und Arsenikkies = $FeS_2 + FeAs_2$ = 53.0 sind isoster.

c. Weissnickelkies = $NiAs_2$; Speiscobalt = $CoAs_2$; Löllingit = $FeAs_2$ und Nickelglanz = NiSAs = $\underline{29.2}$ sind isoster.

II. Die Volume der Verbindungen, welche 2 Atome Radical enthalten, wie Leucopyrit = Fe_2As_3 = $\underline{47.7}$ = $9 \times \overline{5.3}$ und

Arsenikkies = $FeS_2 + FeAs_2 = \underline{53.0} = 10 \times \overline{5.3}$, sind unmittelbar mit der Arsenstere = $\overline{5.3}$ ohne Rest theilbar. Die übrigen Verbindungen haben Volume, welche ebenfalls mit $\overline{5.3}$ ohne Rest theilbar werden, wenn ihre Molekel so geschrieben wird, dass sie 2 Atome R enthalten; und zwar ist

Weissnickelkies = $Ni_2As_4 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}$

Speiscobalt = $Co_2As_4 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}$

Löllingit = $Fe_2As_4 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}$

Nickelglanz = $Ni_2S_2As_2 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}$.

III. Aus der Relation: Löllingit = $Fe_2As_4 = 58.3$; und Leucopyrit = $Fe_2As_3 = \underline{47.7}$ ergiebt sich endlich das Volum des As = $10.6 = 2 \times \underline{5.3}$.

IV. Aus dem Isosterismus von Leucopyrit = Fe_2As_3 und Eisensesquisulfuret = Fe_2S_3 folgt $S_1^2 = As_1^2$.

Mit diesen 4 Thatsachen I, II, III und IV sind die unter f bis l aufgestellten Volumconstitutionen und Volummolekel unmittelbar gegeben.

27) In den regulären Nickelarseniden ist nicht Ni_2^3 sondern Ni_1^2 enthalten, und es ergiebt sich durch analoge Betrachtungen, wie oben, die Volummolekel von:

m. Chloanthit = $Ni_1^2\,\overline{As_7^4} = 6 \times \overline{5.3} = \underline{31.8}$ wie von Rammelsberg und von Breithaupt beob.; regulär.

n. Nickelglanz = $Ni_2^4\,\overline{S_2^3}\,\overline{As_2^4} = 11 \times \overline{5.3} = \underline{58.3}$ wie von Rammelsberg und von Heidingsfeld i. M. beob.

Das für sich nicht beobachtete NiS_2 enthält daher den Schwefel mit seinem halben ursprünglichen Volum, wie der Pyrit, aber das Nickel als Ni_1^2, während das Eisen als Fe_2^3 im Pyrit ist.

28) Ganz entsprechend sind der Kupferglanz und der Domeykit (Cu_3As) constituirt; nur liegt dem Kupferglanz die Kupferstere zu Grunde:

o. Kupferglanz = $\overline{Cu_2^3}\,S_1^2 = 5 \times \overline{5.52} = \underline{27.60}$ wie i. M. von Th. Scheerer, Mohs, Breithaupt und Schröder beobachtet; rhombisch.

p. Domeykit = $Cu_6^9\,\overline{As_2^4} = 13 \times \overline{5.3} = 68.9 = 2 \times \underline{34.45}$; exact, wie von Genth und von Krantz beobachtet.

Der Whitneyit = Cu_9As jedoch enthält das Kupfer mit seinem Metallvolum als $\overline{Cu_4^5}$ und das Arsen als rhomboëdrisches Arsen = As_2^5; jedoch mit der Kupferstere = $\overline{5.52}$.

q. Whitneyit = $\overline{Cu_{36}^{45}}\,As_4^{10} = 55 \times \overline{5.52} = 303.60 = 4 \times \underline{75.90}$ wie von Genth i. M. beob.

Aehnliche Beziehungen geben über die bis jetzt räthselhaft gebliebene Volumconstitution vieler Legirungen Aufschluss.

29) Ich füge endlich noch an die isomorphen Verbindungen Zinkblende und Bleiglanz.

Beide enthalten den Schwefel nicht condensirt, wie die bisher erwähnten Verbindungen, sondern mit seinem ursprünglichen Volum als S_1^3 und der Schwefelstere $\overline{5.3}$. Das Zink als R_2^3, wie das Eisen, Cobalt und Kupfer sich in den Sulfureten findet; das Blei mit seiner ursprünglichen Condensation als Pb_1^3, jedoch mit der Schwefelstere:

r. Zinkblende $= Zn_2^3 \overline{S_2^6} = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7} = 2 \times \underline{23.9}$ wie i. M. beob. regulär.

s. Bleiglanz $= Pb_1^3 \overline{S_1^3} = 6 \times \overline{5.3} = \underline{31.8}$ wie i. M. beob. regulär.

Auch hier ist die waltende Stere sofort angezeigt durch den Isosterismus von Zn S mit FeS_2 (Pyrit); und durch den Isosterismus von As_2^6 (reg.) $= 2 \times 15.9 = 31.8$ mit Pb S.

30) Die hier vorgelegten Modificationen des Arsens und seiner Säuren, und obige 18 Sulfurete und Arsenide bilden eine so glänzende Bestätigung des Condensationsgesetzes wie des Sterengesetzes, dass die Gültigkeit beider Gesetze mit der grössten Wahrscheinlichkeit festgestellt wäre, selbst wenn weiter nichts begriffen wäre, als die einfache Volumconstitution dieser Gruppe. Beide Gesetze bewähren sich aber ebenso in allen mit hinreichender Sorgfalt untersuchten chemischen Gruppen.

---

286. F. v. Lepel: Ueber die Aenderungen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Beobachtung der Purpurin-Thonerde und Purpurin-Magnesia Reactionen war ich im vor. Jahre in der Lage, die durchaus verschiedenartigen Charaktere der Purpurinspectra zu constatiren, je nachdem eine der genannten Verbindungen oder ein Alkali anwesend, oder je nachdem das Lösungsmittel für den Farbstoff gewählt war. Es wurde auch auf das Auftreten eines neuen Absorptionsstreifens nach Zusatz von sehr wenig Alkali zur rein alkoholischen Lösung aufmerksam gemacht.

Das seltsame Verhalten des Purpurins veranlasste mich eine Reihe von Farbstoffen auf ihr optisches Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Die HH. Meister, Lucius & Co. in

Höchst a. M. hatten mich in überaus zuvorkommender Weise mit genügendem Material versehen; ich benutze diese Gelegenheit denselben nochmals meinen Dank auszusprechen.

Die Resultate jener Arbeit, welche ich damals anderswo[1]) ausführlich besprochen habe, erlaube ich mir der Gesellschaft hier in der Kürze vorzuführen.

Von Kundt ist das Gesetz aufgestellt (Pogg. Ann. Jubelb. S. 615 ff.), dass ein Absorptionsstreifen eines Farbstoffes sich um so weiter nach dem Roth verschiebt, je grösser der Brechungsindex des Lösungsmittels für den Farbstoff ist. Eine grosse Zahl von Farbstoffen bestätigt bekanntlich die Richtigkeit dieses Gesetzes auf das Deutlichste. Aber es lässt sich nicht bestreiten, dass die Spectra einiger Farbstoffe bei zunehmender Grösse des Brechungsindex sich hier gar nicht ändern, dort eine Verschiebung des Streifens nach dem Violet, dort eine vollständige Aenderung ihres Charakters erkennen lassen. Es mag daher das Folgende zur Bestätigung dessen dienen, was Hr. Vogel neuerdings[2]) aussprach, — man dürfte nicht erwarten, unter allen Umständen die charakteristischen Absorptionsstreifen eines Farbstoffes zu beobachten.

Bei meinen Versuchen benutzte ich saure, neutrale und alkalische Flüssigkeiten und zwar als Säure Essigsäure, als Alkali Ammoniak; die neutralen Lösungsmittel waren Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, eine Reihe, in der das folgende Glied immer ein grösseres Brechungsvermögen besitzt, als das vorhergende. Vorbedingungen waren beim Vergleich zweier Farbstoffproben aus derselben Beobachtungsreihe gleich starke Flüssigkeitsschichten und gleiche Intensität der Färbungen. Die erste Bedingung lässt sich leicht erfüllen, die andere erfordert aber einige Vorübung, durch welche man das Auge für feinere Farben- oder Intensitäts-Unterschiede empfindlich macht.

Die Lösungsmittel waren für sämmtliche Farbstoffe zunächst Wasser oder absoluter Alkohol. Viele von ihnen lösen sich nämlich in den übrigen Medien allein nicht. Man bewirkt dies aber durch Zusatz von wenig absol. Alkohol, der sich mit allen klar löst und ihnen den Farbstoff dadurch einverleibt. Die 2—3 Tropfen des absol. Alkohols werden also mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verdünnt. Zur Orientirung über die Lage der Absorptionsstreifen dienten mir die Frauenhoferschen Linien, von denen auch die feineren, weil sie geringere Verschiebungen der Streifen deutlich erkennen lassen, scharf eingestellt wurden.

---

[1]) Die vorliegende Notiz ist ein theilweiser Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verf.

[2]) Diese Berichte XI, 628.

Folgende Farbstoffe, die hier übrigens nicht geordnet erscheinen, ändern nun in auffallender Weise ihre Spectra[1]).

Die wässerige Lösung von Safranin zeigt eine Absorption zwischen *D* u. *b*, die sich ganz schwach bis *F* hinzieht. Die übrigen Proben lassen dagegen nur einen Streifen bei *E* erkennen, das Maximum der Absorption liegt bei Aether näher an *D*, als bei Alkohol, coincidirt aber mit dem, welches die Lösungen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff geben[2]). Essigsäure und Ammoniak geben Spectren wie Wasser, aber die Absorption ist bei letzterem bis *F* hin stärker. Aehnliche Verschiedenheiten bieten die Lösungen von Scharlach. In Wasser hat man nur einen Absorptionsstreifen auf *E*, in allen übrigen Medien bis Schwefelkohlenstoff dagegen zwei, welche dem Kundt'schen Gesetze folgen[3]). Essigsäure und Ammoniak veranlassen fast den gleichen Streifen, dessen Maximum durch letzteres nach *E*, durch ersteres nach *b* verlegt wird. Dem Kundt'schen Gesetz entspricht nicht das Verhalten des Methylviolets: Die Streifen aller Lösungen coincidiren, Ammoniak wirkt entfärbend. Dasselbe gilt von dem Eosin, welches in allen seinen Lösungen durch prachtvolle Fluorescenz ausgezeichnet ist. Mit Wasser beobachtet man eine Absorption auf *b*, die übrigen Proben haben zwei Streifen, von denen der dunklere auf *E*, der hellere zwischen *b* und *F* liegt. Die Fluorescenz der ätherischen und der Schwefelkolenstoff-Lösung ist mehr nach Orange, die der übrigen mehr nach Gelbgrün. Das Guernseyblau zeigt in sämmtlichen Proben eine Coincidenz der Streifen ebenso Dahlia oder Hofmann's Violet.

Ueber die eigenthümlichen Veränderungen der Purpurinspectra gehe ich hier hinweg in dem ich auf die früheren Mittheilungen[4]) verweise. Bekannt ist die Veränderung, welche eine wässerige Carminlösung durch Zusatz von Ammoniak erfährt. Der Streifen auf *b* — wässerige Lösung — wird bei sämmtlichen übrigen Gliedern der benutzten Reihe viel schwächer und liegt constant auf *Eb*, beim Aether fehlt er ganz, beim Chloroform dehnt er sich nach beiden Seiten etwas aus. Der Streifen bei *D* reicht fast bis an diese Linie, sein Maximum liegt aber beim Alkohol näher daran als beim Chloroform und Aether. Essigsäure bewirkt, dass beide Streifen in einander laufen und bei *G* eine Absorption eintritt. Die Spectra von Rothholz und Blauholz in den untersuchten Lösungen mögen hier, obwohl theil-

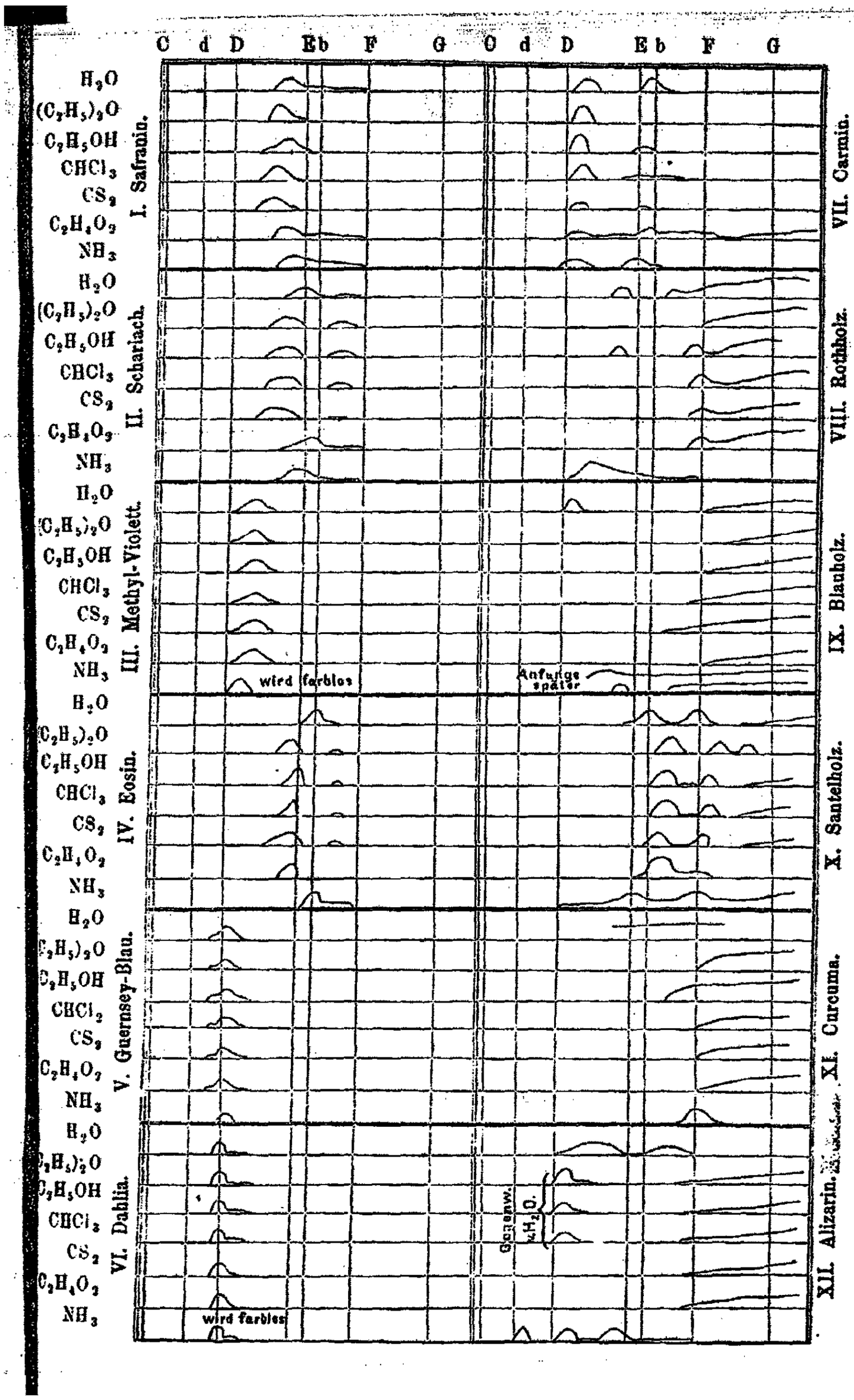
---

[1]) Die Farbstoffe habe ich so geordnet: I. Klasse, Abs. von *A*—*D*; II. Klasse, Abs. von *D*—*F*; III. Klasse, Abs. von *F*—*H*; IV. Klasse, Abs. von *A*—*F*: V. Klasse, Abs. von *D*—*H*; VI. Klasse, Abs. von *A*—*D* u. *F*—*H* zugleich; VII. Klasse, Abs. von *A*—*H*

[2]) Die ätherische u. alkohol. Lösungen fluoresciren stark nach Orange.

[3]) Die ätherische u. alkohol. Lösungen fluoresciren stark nach Gelbroth.

[4]) Diese Berichte IX, 1642, 1845; X, 195.


C d D Eb F G C d D Eb F G
H_2O
$(C_2H_5)_2O$
C_2H_5OH
$CHCl_3$
CS_2
$C_2H_4O_2$
NH_3
I. Safranin.
II. Schariach.
III. Methyl-Violett.
IV. Eosin.
V. Guernsey-Blau.
VI. Dahlia.
VII. Carmin.
VIII. Rothholz.
IX. Blauholz.
X. Santelholz.
XI. Curcuma.
XII. Alizarin.
wird farblos
Anfangs später
wird farblos
Gegenw. xH_2O.

weise bekannt, nochmals verzeichnet werden. Am meisten von den damals untersuchten Farbhölzern zeichnet sich das Santelholz durch die Mannigfaltikeit seiner Spectra aus. Die strohgelbe, alkoholische Flüssigkeit mit Alkohol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verdünnt, liefert einen Absorptionsstreifen auf $\frac{b}{2}$ F, und einen zweiten dicht an F nach G zu. Bei G tritt geringe Verdunkelung auf. In der stark mit Wasser verdünnten Probe sind ebenfalls zwei Streifen wahrnehmbar, beide sind aber nach dem Roth hin verschoben. Im durchfallenden Lichte ist sie rosa, im reflectirten sehr stark trübe orange gefärbt. Mit Aether verdünnt zeigt das Santalin eine hellgelbe Farbe im durchgehenden, eine hellgrüne im reflectirten Licht. Ein Absorptionsstreifen lässt sich auf $\frac{b}{2}$ F und zwei zwischen F und G erkennen, von denen der im Violet aber nur schwach ist. (Vgl. Reinholz i. Erdmann-Kolbe Bd. 105, S. 358 ff.) Wenig Wasser bringt bei den sämmtlichen Proben keine Aenderung hervor. Die essigsaure Lösung hat einen Stich von Rosa nach Violet in der Farbe. Ihr Spectrum liefert nur einen Streifen auf b, der sich, schwächer werdend, bis hinter F ausbreitet. Ammoniak löscht das Spectrum von D bis hinter G aus, es lassen sich aber zwei Max. auf E und F erkennen. Die Farbe ist bräunlich. Auch der Curcuma-Farbstoff lässt sich dem Kundt'schen Gesetz nicht unterordnen. Die Absorption, nicht durch Streifen charakterisirt, beginnt nur beim Alkohol auf $\frac{bF}{2}$, in den übrigen Proben gleichmässig bei F. Die ätherische Lösung hat eine mehr grünliche Farbe und fluorescirt viel stärker von Gelb nach Grün, als die alkolische. Ammoniak bewirkt bekanntlich eine starke Bräunung, zugleich aber auch das Auftreten eines Streifens auf F.

Endlich mag auch noch das sehr auffallende Verhalten von Alizarin hier vorübergehend erwähnt werden. Während es mit viel Wasser zwischen D und F Absorption hervorruft — wobei sich ein Maximum der Verdunkelung zwischen D und E und ein zweites zwischen b und F zeigt, bleibt in allen übrigen Proben der rothe und grüne Theil des Spectrums fast bis F hin licht. Dabei beginnt aber die Absorption näher an b, als in Alkohol und den übrigen Medien. Hat man dagegen wenig Wasser in Lösung, so tritt ein sehr deutlicher Streifen zwischen D und E auf, der nach dem Roth hin scharf, nach dem Violet hin nur unscharf begrenzt ist. Beim Schwefelkohlenstoff allein ist diese Erscheinung nicht zu beobachten. Essigsäure verändert Farbe und Spectrum nicht. Ammoniak dagegen veranlasst bei hinreichender Verdünnung (natürlich mit Ammoniak selbst) die bekannte violete Farbe und das Auftreten von 3 Streifen bei C, D und E, der erste ist beiderseits ganz scharf begrenzt, die beiden andern stehen durch

eine schwache Absorption in Verbindung und an den dritten schliesst sich eine Verdunkelung bis *F*. Die übrigen Theile des Spectrums sind hell. Fügt man nun etwas Wasser hinzu, so verschwindet der Streifen bei *C* und es bleibt nur eine Absorption zwischen *D* und *F*.

Wieck bei Gützkow, im April 1878.

---

287. F. Freriche: Ueber Didym und Lanthan.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Cleve hat im vorigen Hefte dieser Berichte S. 910 eine von Smith und mir an seiner Arbeit über Lanthan und Didym geübte Kritik mit Angriffen beantwortet, welche sich auf Versuche stützen, die Cleve erst noch anzustellen beabsichtigt, und welche u. a. die Manganate, Permanganate, Seleniate, Phosphate, Arsenite u. s. w. umfassen sollen.

Demnach scheint es angezeigt, eine Erwiderung auf diese Angriffe bis zu dem Zeitpunkte zu verschieben, an welchem das Ergebniss der in Aussicht gestellten Versuche vorliegt. In Bezug auf drei wirkliche Versuchsresultate, in denen die Cleve'schen Angaben von den unserigen abzuweichen scheinen, sei bemerkt, dass

1) unser Fluorwasserstofffluorid, von welchem Cleve behauptet, es sei neutrales Fluorid mit Krystallwasser gewesen, wirklich die von uns angegebene Zusammensetzung hat. Eine in den letzten Tagen im hiesigen Laboratorium, mit einem von mir aufbewahrten Präparate ausgeführte Analyse hat unserere Angaben aufs Neue bewiesen.

2) Die Behauptung Cleve's, die von uns aufgestellte Formel für die Borate beider Elemente $Di_2(B_4O_7)_3$ resp. $La_2(B_4O_7)_3$ sei unwahrscheinlich, ist nicht begründet. Dass Cleve in einem Borate, welches, wie er selbst zugiebt, durch Carbonat verunreinigt war etwa 10 pCt. mehr Lanthan gefunden hat, kann für die Nichtexistenz der von uns gefundenen Verbindung Nichts beweisen. Haben wir doch vorstehende Zusammensetzung durch 4 übereinstimmende Analysen festgestellt.

3) Das von uns beschriebene Cyanid, von welchem Cleve auf das Bestimmteste versichert, es sei nur Hydroxyd oder Carbonat gewesen, weil er solches durch Fällen einer Lanthansalzlösung mit (käuflichem?) Cyankalium erhalten habe, enthält wirklich Cyan, wie ich mich heute nochmals überzeugen konnte. Es wurde aber auch mit Cyankalium bereitet, welches mit der grössten Vorsicht hergestellt und völlig frei von Kaliumcarbonat war.

Göttingen, 22. Mai 1878.

---

288. Otto Hecht: Ueber die Oxydationsprodukte des Hexylens aus Mannit.

(Eingegangen am 27. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der bekannten Abhandlung von Chapman und Thorp „Ueber die Beziehungen zwischen den Produkten stufenweiser Oxydation und der Molecularconstitution der oxydirten Körper“ [1]) findet sich die Angabe, dass β-Hexylen durch Chromsäure zu Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure oxydirt werde. Andere Beobachtungen über die Oxydationsprodukte des Mannit-Hexylens liegen, so viel ich weiss, in der chemischen Literatur bis jetzt nicht vor. Da ich nun bei der vor einigen Jahren ausgeführten Oxydation des secundären Hexylalkoholes aus Mannit und Dulcit, sowie bei der kürzlich vorgenommenen Oxydation des Hexoylens (worüber im vorigen Heft der Berichte S. 1050 Mittheilung gemacht wurde) neben Essigsäure (und Kohlensäure) stets Normalbuttersäure erhalten hatte, so musste ich die letztere auch unter den Oxydationsprodukten des Hexylens vermuthen. Gegenüber den sehr bestimmt lautenden Angaben von Chapman und Thorp konnte nur die Wiederholung des Versuches zu einem entscheidenden Resultate führen.

Die genannten Forscher digerirten das Hexylen mit „mässig verdünnter“ Chromsäurelösung in geschlossenem Rohre bei 100°. Ich zog es vor, eine concentrirte Chromsäurelösung zu verwenden und die Reaction am Rückflusskühler bei der Siedetemperatur des Hexylens durchzuführen.

Diese Abänderung des Verfahrens konnte keinen wesentlichen Einfluss auf die Natur der Oxydationsprodukte üben; denn wenn Buttersäure entstand, musste sie sowohl unter den von mir angewandten Verhältnissen wenigstens zum Theil der weiteren Oxydation entgehen und im Destillate aufgefunden werden. In der That erhielt ich als Oxydationsprodukte neben Kohlensäure und Essigsäure Normalbuttersäure.

Folgendes sind die Details des Versuches: 5 Gr. reines Hexylen, welches, wie ich beiläufig bemerken will, unter Normaldruck bei 67.8—68° siedet, wurden mit 23.2 Gr. Kaliumbichromat und 45 Gr. concentrirter Schwefelsäure, welches Oxydationsgemisch mit Wasser bis auf 150 Cc. verdünnt war, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 40 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Während der ganzen Dauer der Reaction zeigte vorgelegtes Barytwasser Kohlensäure-Entwickelung an. Als das Hexylen verschwunden und die Flüssigkeit grün geworden war, wurde mit Wasser verdünnt und unter Ersetzung des verdampften Wassers destillirt. Das schwefel-

[1]) Liebig's Annalen 142, 182.

säurefreie, nach Buttersäure riechende Destillat wurde in 4 Fractionen aufgefangen, aus welchen durch Neutralisiren mit kohlensaurem Silber und — wenn nöthig — Eindampfen bis zur Krystallisation Salze mit folgendem Silbergehalt dargestellt werden konnten:

1) 56.9 2) 59.8 3) 61.2 4) 63.3 pCt. Ag.

Buttersaures Silber verlangt 55.4, essigsaures 64.7 pCt. Silber.

Die nadelförmigen Krystalle der 4. Fraction zeigten die bekannten Reactionen auf Essigsäure, während die 1. Fraction unter dem Mikroskop die Krystallform des normalbuttersauren Silbers erkennen liess und beim Behandeln mit Chlorcalciumlösung ein Kalksalz lieferte, dessen kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen trübte. Die Oxydationsprodukte sind demnach Essigsäure und Normalbuttersäure, und die Oxydation verläuft nach der Gleichung

$$C_6H_{12} + 4O = C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2.$$

Die Entwickelung von Kohlensäure erklärt sich, wie ich gelegentlich der Oxydation des Hexoylens (S. 1050 der Berichte) nachgewiesen habe, aus der weitern Oxydation eines Theiles der Buttersäure.

Verhalten des Hexylens gegen verdünnte Schwefelsäure.

Man könnte geneigt sein, die bei der Oxydation des Hexylens erhaltenen Resultate so zu interpretiren, dass dieses unter der Einwirkung der Schwefelsäure zunächst in secundären Hexylalkohol übergehe, welcher die bekannten Oxydationsprodukte liefern müsste. Indessen habe ich mich durch einen besondern Versuch von der Unzuverlässigkeit dieser Erklärungsweise überzeugt; Hexylen wird durch Schwefelsäure von der angewandten Concentration nicht verändert. 10 Gr. Hexylen wurden mit 90 Gr. Schwefelsäure (1.83 spec. Gew.), welche mit Wasser auf 300 Cc. verdünnt war, in einem Kolben am Rückflusskühler 46 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich das Hexylen in Folge unbedeutender Verharzung etwas gebräunt, jedoch nicht gelöst. Von der Schwefelsäure abgehoben wog es 8.2 Gr. und destillirte nach dem Waschen und Trocknen vollständig zwischen 67.5—69°; im Destillirkölbchen blieben nur wenige Tropfen einer braunen Schmiere zurück. Auch von der gelb gefärbten verdünnten Schwefelsäure wurde ungefähr $\frac{1}{3}$ abdestillirt; das wässerige, nach Hexylen riechende Destillat schied weder für sich, noch auf Zusatz von Kochsalz Hexylalkohol ab; letzterer hatte sich mithin nicht gebildet. Ob bei der Oxydation vielleicht andere intermediäre Produkte auftreten, kann ich nicht angeben; da es mir nur auf die Säuren ankam, habe ich die Reaction bis zu vollständiger Lösung des Hexylens andauern lassen.

Constitution. Nach den vorstehenden Resultaten, sowie nach denjenigen, welche bei der Oxydation des Hexylenglycols erhalten

wurden und in der folgenden Mittheilung angeführt sind, dürfte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das Hexylen von Erlenmeyer und Wanklyn Normalpropylmethyläthylen oder nach der Formel

$$CH_3 \cdots CH = CH \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$$

zusammengesetzt ist, wonach dem Hexylenbromür und Hexylenglycol folgende Constitutionsformeln zukommen müssen:

Bromür $CH_3 \cdots CHBr \cdots CHBr \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$

Glycol $CH_3 \cdots CH(OH) \cdots CH(OH) \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$.

---

289. Otto Hecht und Joseph Munier: Ueber die Oxydationsprodukte des Hexylenglycols aus Mannit.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das zu dieser Untersuchung verwendete Glycol wurde aus (Mannit-) Hexylenbromür theils nach der Methode von Würtz, theils nach der etwas modificirten Methode von Zeller und Hübner dargestellt. Da das letztere Verfahren nicht allen Chemikern, welche es zur Gewinnung von Homologen des Aethylenglycols anzuwenden versuchten, günstige Resultate geliefert hat, so glauben wir die Art und Weise, wie wir dasselbe zur Anwendung brachten, hier angeben zu sollen. Bei einem Versuche wurden 20 Gr. Bromür mit der berechneten Menge von 11.5 Gr. Kaliumcarbonat und 140 Gr. Wasser am Rückflusskühler gekocht und, weil das kohlensaure Kalium allein zu langsam einwirkte, während des Kochens von Zeit zu Zeit einige Cubikcentimeter sehr verdünnte Kalilauge zugefügt [1]). Nach 36 Stunden war nur noch wenig ungelöstes Bromür vorhanden. Es wurde nun Kohlensäure eingeleitet, um etwa noch vorhandenes freies Kali zu binden, von ungelöstem Bromür getrennt, mit Potasche gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt [2]), worin das Hexylenglycol bekanntlich löslich ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden 2.5 Gr. reines, in der Nähe von 207° siedendes Glycol gewonnen.

Die zur Oxydation verwendete Probe war aus den nach beiden Methoden erhaltenen Produkten gemengt und siedete von 203—210°. Ihre Reinheit wurde durch eine Analyse constatirt.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$.	Gefunden
C	61.02 pCt.	60.89 pCt.
H	11.87 -	11.85 -

Das Hexylenglycol wird von Chromsäurelösung schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig angegriffen. Zur Bestimmung der Oxyda-

---

[1]) Während des Kochens nahm die Flüssigkeit einen angenehmen, ätherartigen Geruch an, welcher möglicher Weise von einer Spur als Nebenprodukt entstandenen Hexylenoxydes herrühren mochte.

[2]) Als wir bei einem ersten Versuch, der Vorschrift von Heller und Hübner folgend, die wässerige Lösung zur Krystallisation eindampften und die Salzmasse

tionsprodukte wurden 18.6 Gr. Kaliumbichromat und 34 Gr. Schwefelsäure von 1.83 spec. Gew. mit Wasser bis auf 320 Cc. verdünnt und in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mässig erwärmt, hierauf 5 Gr. Hexylenglycol, in 15 Gr. Wasser gelöst, durch einen Fülltrichter allmälig eingetragen, wobei sich die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzte. Zur Beendigung der Reaction wurde noch 3 Stunden lang gekocht; während dessen entwickelte sich Kohlensäure und machte sich ein starker, an Acrolein erinnernder Geruch bemerklich, welcher offenbar von einem Zwischenprodukt herrührte. Da unser Material zum Studium von intermediären Oxydationsprodukten nicht ausreichte, führten wir die Reaction bis zur vollständigen Lösung der anfangs auftretenden Oeltropfen. Dann wurden die gebildeten Säuren auf die in der vorigen Mittheilung angegebenen Weise fractionirt abdestillirt und in Silbersalze übergeführt, welche bei der Analyse folgende Silbergehalte zeigten:

	I	II	III	IV	V	VI
Ag	55.9	57.2	58.1	58.6	62.9	64.2 pCt.

Buttersaures Silber verlangt 55.4, essigsaures 64.7 pCt. Ag. Die Krystalle der VI. Fraction zeigten vollkommen den Habitus und die Reactionen des essigsauren Silbers, die der I. Fraction die Krystallform des normalbuttersauren Silbers und ein daraus bereitetes Calciumsalz die Eigenschaft, beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auszukrystallisiren. Die Oxydation verläuft mithin nach der Gleichung

$$C_6H_{14}O_2 + 3O = C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2 + H_2O$$

und die beobachtete Kohlensäureentwickelung ist auf Rechnung der weiteren Oxydation eines Theiles der gebildeten Buttersäure zu setzen.

Würzburg, den 23. Mai 1878.

---

290. Aug. Laubenheimer: Ueber Orthodinitroverbindungen.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak.

Bei Fortsetzung meiner Untersuchung über Orthodinitroverbindungen habe ich zunächst das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak studirt. Nach meinen früheren Beobachtungen [1]) erschien es wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf Orthodinitrobenzol neben Ammoniumnitrit [2]) Orthonitranilin entstehen werde:

$$C_6H_4(NO_2)(NO_2) + 2NH_3 = C_6H_4(NO_2)(NH_2) + NH_4.NO_2.$$

mit absolutem Alkohol auszogen, erhielten wir nur wenige Tropfen über 100° siedender Flüssigkeit. Vermuthlich hatte sich das Hexylenglycol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

[1]) Diese Berichte IX, 1326. [2]) Ebendaselbst XI, 303.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Versetzt man Orthodinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit bald gelb, und bei Anwendung von 5 Gr. Orthodinitroverbindung ist die Umsetzung nach etwa 10 wöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollendet, während beim Erhitzen auf 100—110° die Umwandlung schon nach 2 Stunden eine vollständige ist [1]). Das so dargestellte Nitranilin besass alle Eigenschaften des Orthonitranilins und schmolz bei 71.5°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	20.29	20.43.

II. Verhalten des Dinitrochlorbenzols $C_6H_3.Cl(1)NO_2(3)NO_2(4)$ gegen Amidoderivate.

Wie ich früher mitgetheilt habe, reagirt das Dinitrochlorbenzol mit Ammoniak unter Bildung von Nitrochloranilin $C_6H_3.NH_2(1)NO_2(2)Cl(5)$, mit Anilin unter Bildung von Nitrochlorphenyl-phenylamin $C_6H_3.NH(C_6H_5)(1)NO_2(2)Cl(5)$. Es erschien mir nun von Interesse zu untersuchen, wie weit die Reactionsfähigkeit der Orthodinitroderivate, speciell des Dinitrochlorbenzols, sich erstrecke, und habe ich daher Hrn. Eug. Kuthe veranlasst, das Verhalten des Dinitrochlorbenzols gegen verschiedenartige Amidoderivate zu studiren. Diese Versuche haben zu den folgenden Resultaten geführt.

Schüttelt man Dinitrochlorbenzol mit einer alkoholischen Lösung von Aethylamin, so löst es sich rasch auf und nach einigen Minuten

---

[1]) Körner (Gazz. chim. ital. 1874, 358), sowie Rinne und Zincke (diese Berichte VII, 1874) haben durch Behandlung von Orthodinitrobenzol mit Schwefelammonium Orthonitranilin erhalten. Körner giebt an, dass die Reaction in der Kälte sehr langsam verlaufe und erst beim Erwärmen eine raschere Umwandlung erfolge. Rinne u. Zincke fanden, dass dabei Nitranilin nur in geringerer Menge entstehe, und dass der bei Weitem grösste Theil des Orthodinitrobenzols in einen Stickstoff und Schwefel enthaltenden Körper übergeführt werde. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak in der Wärme auf Orthodinitrobenzol reagirt, erschien es nicht unmöglich, dass das von diesen Forschern beobachtete Nitranilin nicht in Folge der Reduction durch Schwefelwasserstoff, sondern in Folge der Wirkung des Ammoniaks entstanden war. Zudem haben Beilstein und Kurbatow (diese Berichte X, 1992 und XI, 514) beobachtet, dass Schwefelammonium mit manchen Nitroderivaten in anormaler Weise reagirt, diese nicht reducirt, sondern in schwefelhaltige Verbindungen umwandelt. Ich habe nun versucht, die angedeutete Frage zu entscheiden. Uebergiesst man Orthodinitrobenzol (20 Gr.) mit Alkohol, versetzt mit etwas Kaliumhydrosulfidlösung (aus 5 Gr. KHO) und leitet Schwefelwasserstoff in raschem Strome ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit bis zum Sieden und in dem vorgelegten Rückflusskühler sammelt sich Schwefelammonium in reichlicher Menge als weisses Sublimat. Als weitere Produkte der Reaction erhielt ich neben viel Schwefel und unterschwefligsaurem Kalium wenig Orthonitranilin und in grösserer Menge einen Körper, der identisch oder nahe verwandt mit dem von Rinne und Zincke erwähnten ist. Das unerwartete Auftreten von Ammoniak, resp. Schwefelammonium hat den eigentlichen Zweck meines Versuches vereitelt.

scheidet sich aus der gelb gefärbten Flüssigkeit das gebildete Nitrochlorphenyl-äthylamin

$$C_6H_3Cl(NO_2)\diagdown \atop C_2H_5\diagdown\!\!> NH$$

in Nädelchen aus, welche man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Die Analyse dieses Körpers ergab:

		Berechnet	Gefunden		
C_8	96	47.8	48.1	—	—
H_9	9	4.4	5.1	—	—
Cl	35.5	17.7	—	17.9	—
N_2	28	13.9	—	—	13.9
O_2	32	16.2	—	—	—
	200.5	100.0.			

Das Nitrochlorphenyl-äthylamin bildet glänzende, goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 83—84°, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. In Wasser, verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist es fast unlöslich, leichter löslich in Essigsäure und rauchender Salzsäure. Uebergiesst man es mit conc. Schwefelsäure, so entsteht ein farbloses Salz, das sich in der Säure allmählich auflöst. Aus dieser Lösung scheidet Wasser das Nitrochlorphenyl-äthylamin wieder ab; wird aber die Lösung in conc. Schwefelsäure gekocht, so entsteht eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr giebt.

Versetzt man ein Gemenge von Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) und Paratoluidin (3 Mol.) mit soviel Alkohol, dass ein dicker Brei entsteht und lässt das Gemisch etwa 24 Stunden stehen, so erhält man eine feste, aus rothen und gelben Nadeln bestehende Krystallmasse. Die rothen Nadeln sind Nitrochlorphenyl-p-tolylamin

$$C_6H_3Cl(NO_2)\diagdown \atop C_7H_7\diagdown\!\!> NH,$$

die gelben Diazoamidotoluol $C_7H_7 \cdots N = N \cdots NH(C_7H_7)$. Zur Gewinnung des Nitrochlorphenyl-p-tolylamins übergiesst man das Produkt mit Eisessig und erwärmt, wobei unter Stickstoffentwicklung das Diazoamidotoluol sich zu Kresol und Toluidin zersetzt, welche leicht von dem in Eisessig schwieriger löslichen Nitrochlorphenyl-p-tolylamin getrennt werden können. Letzteres erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	13.5	13.6
Stickstoff	10.7	11.0.

Es bildet kleine, rothe Nädelchen, schmilzt bei 124°, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Eisessig.

Mit Metaphenylendiamin reagirt das Dinitrochlorbenzol unter Bildung von Nitrochlorphenyl-m-phenylendiamin

$$C_6H_4 \begin{cases} NH.C_6H_3Cl(NO_2) \\ NH_2 \end{cases}$$

Zur Darstellung des letzteren erwärmt man ein mit etwas Alkohol versetztes Gemenge gleicher Theile von Metaphenylendiamin und Dinitrochlorbenzol gelinde[1]), bis beide Körper gelöst sind, und zieht das nach etwa zweitägigem Stehen festgewordene Produkt mit kalter Salzsäure aus. Man erhält so eine gelbe Krystallmasse von salzsaurem Nitrochlorphenyl-m-Phenylendiamin, das schon beim Lösen in heissem Alkohol in Salzsäure und freie Base zerfällt, welche man durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Die Analyse der Base ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	12.7	12.7
Stickstoff	15.9	15.6.

Das Nitrochlorphenyl-m-phenylendiamin krystallisirt in carminrothen, seideglänzenden Nädelchen, die bei 150—151° schmelzen. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, leicht in heissem und in Aether. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Es verbindet sich mit Säuren zu gelb gefärbten, unbeständigen Salzen.

Naphtylamin wirkt in alkoholischer Lösung auf Dinitrochlorbenzol zwar ein, aber es gelang nicht, eine gut charakterisirte Verbindung zu erhalten. In der Kälte verläuft die Reaction sehr langsam und beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht eine tiefrothe, zähflüssige Masse, welche sich in Alkohol mit Anfangs prachtvoll violetter, später intensiv rother Farbe löst und sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wieder zähflüssig abscheidet. Wird die concentrirte alkoholische Lösung von Naphtylamin und Dinitrochlorbenzol über 100° erhitzt, so entstehen schwarze, theerige Zersetzungsprodukte.

Durch Behandlung von Dinitrochlorbenzol mit Halogen- und Nitroderivaten des Anilins, wie z. B. Metachloranilin und Metanitranilin konnten den oben beschriebenen entsprechende Körper nicht erhalten werden.

Auf Harnstoff wirkt das Dinitrochlorbenzol in der Kälte nicht ein; erhitzt man aber mehrere Stunden lang auf 165°, so erhält man eine beim Erkalten fest werdende Masse, aus welcher kochendes Wasser Nitrochloranilin $C_6H_3.NH_2(1)NO_2(2)Cl(5)$ vom Schmp. 123—124° auszieht. Bei der Analyse dieses Körpers wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.6	20.7
Stickstoff	16.2	16.0.

[1]) Erhitzt man bis zum Siedepunkt des Alkohols, so entsteht unter heftiger Stickstoffentwickelung eine schwarze, phenolartig riechende Masse.

Nitrochlorphenylharnstoff entsteht beim Erhitzen von Dinitrochlorbenzol mit Harnstoff nicht. Letzterer zersetzt sich vielmehr hierbei unter Entwickelung von Ammoniak und dieses reagirt mit dem Dinitrochlorbenzol in der früher beschriebenen Weise unter Bildung von Nitrochloranilin.

Aehnlich wie Harnstoff verhält sich Acetamid gegen Dinitrochlorbenzol. Beim Erhitzen beider Körper auf 150° wird Nitrochloranilin vom Schmp. 123—124°, aber kein substituirtes Acetamid gebildet, so dass man wohl annehmen darf, dass die Reaction gemäss der Gleichung:

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + 2C_2H_3O\cdots NH_2 = C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2) + 2C_2H_4O_2 + N_2$$

verläuft. Die Analyse des Nitrochloranilins ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	16.2	16.5.

III. Verhalten des Dinitrobrombenzols $C_6H_3 . Br(1) NO_2(3) NO_2(4)$ gegen Natronlauge.

Wie ich früher gezeigt habe, entsteht beim Kochen von Dinitrochlorbenzol $C_6H_3 . Cl(1) NO_2(3) NO_2(4)$ ein Nitrochlorphenol[1]), das von demjenigen verschieden ist, welches von Faust und Saame[2]) durch Nitrirung von Parachlorphenol und von mir durch Behandlung von Nitroparadichlorphenol mit alkoholischer Kalilauge erhalten wurde[3]). Da letzterem Nitrochlorbenzol die Formel $C_6H_3 . OH(1) NO_2(2) Cl(4)$ zukommt, so muss das aus dem Dinitrochlorbenzol entstehende $C_6H_3 . OH(1) NO_2(2) Cl(5)$ sein; dies wird durch die unten angeführten Versuche von Uhlemann bestätigt. Es übt im Dinitrochlorbenzol das Chloratom auffallender Weise auf die zu ihm in der Metastellung stehende Nitrogruppe einen lockernden Einfluss aus.

Ich habe nun Hrn. H. Ludwig veranlasst, das Verhalten des Dinitrobrombenzols $C_6H_3 . Br(1) NO_2(3) NO_2(4)$, welches man durch Nitrirung von Metanitrobrombenzol erhält[4]), gegen Natronlauge zu untersuchen. Hr. Ludwig hat gefunden, dass bei dieser Reaction neben Natriumnitrit zwei Nitrobromphenole gebildet werden. Als Hauptreactionsprodukt entsteht $C_6H_3 . OH(1) NO_2(2) Br(5)$, als Nebenprodukt das von Brunck[5]) dargestellte Nitrobromphenol

[1]) Diese Berichte IX, 768.

[2]) Ann. Chem. Suppl. VII, 190.

[3]) Diese Berichte VII, 1600. Hr. Dr. C. Bodewig hat das von mir aus dem Nitroparadichlorbenzol dargestellte Nitrochlorphenol krystallographisch untersucht und mit dem verglichen, welches ich nach der Methode von Faust und Saame dargestellt habe. Diese Untersuchung hat die völlige Identität beider Nitrochlorphenole erwiesen.

[4]) Körner, Gazz. chim. ital. 1874, 349.

[5]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 202.

$C_6H_3 . OH(1) NO_2(2) Br(4)$. Es influirt danach das Bromatom in dem Dinitrobrombenzol auf die Nitrogruppen zwar in demselben Sinne, wie das Chlor in der entsprechenden Chlorverbindung, aber doch weniger energisch, so dass ein Theil des Dinitrobrombenzols mit Natronlauge sich derart umsetzt, dass die in Stelle 4 stehende Nitrogruppe gegen Hydroxyl, resp. ONa ausgetauscht wird.

Das Dinitrobrombenzol löst sich beim Kochen mit wässeriger Natronlauge vom spec. Gew. 1.135 allmählich unter Entwicklung von etwas Ammoniak auf. Wird die dunkle Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und darauf der Destillation unterworfen, so entwickeln sich zunächst rothe Dämpfe von Stickstoffoxyden und mit den Wasserdämpfen geht neben etwas Blausäure das Gemenge der beiden Nitrobromphenole über. Wird dieses in Ligroïn gelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen, so scheiden sich zunächst in geringerer Menge Blättchen des bei 88° schmelzenden Nitrobromphenols $C_6H_3 . OH(1) NO_2(2) Br(4)$ aus, dann Prismen des bei 44° schmelzenden Nitrobromphenols $C_6H_3 . OH(1) NO_2(2) Br(5)$, welches man durch Auslesen und Umkrystallisiren aus Ligroïn rein erhält. Die Analyse des Nitrobromphenols vom Schmp. 44° führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Brom	36.70	36.80
Stickstoff	6.42	6.62.

Die Analyse des Nitrobromphenols vom Schmp. 88° ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	6.42	6.75.

Das Nitrobromphenol $C_6H_3 . OH(1) NO_2(2) Br(5)$ bildet gelbe Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 44° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Das Natriumsalz $C_6H_3Br(NO_2)(ONa)$ bildet scharlachrothe Nädelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Natrium	9.58	9.72.

Das Bariumsalz $[C_6H_3Br(NO_2)O]_2Ba + H_2O$ krystallisirt in dunkelrothen Nädelchen und ist in Wasser schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden	
Barium	23.26	23.23	23.26.

Eine directe Wasserbestimmung war nicht ausführbar, da das Salz beim Erhitzen neben Wasser auch Nitrobromphenol verlor. Wären darin 2 Mol. H_2O vorhanden, so würde es 22.56 pCt. Ba enthalten.

Das Calciumsalz bildet orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen. Die Analyse ergab 7.86 und 7.91 pCt. Ca, während sich für ein Salz mit 1 Mol. H_2O 8.13 pCt. Ca, für ein solches mit 2 Mol. H_2O 7.84 pCt. Ca berechnen.

Das Silbersalz $C_6H_3Br(NO_2)(OAg)$ ist ein dunkelrother, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Silber	33.23	33.32.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, im Mai 1878.

---

291. E. Uhlemann: Ueber Metachlorphenol.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Metachlorphenol liegt nur eine Angabe von Beilstein u. Kurbatow[1]) vor, welche es als eine bei 214° siedende Flüssigkeit beschrieben. Ich habe zunächst das Metachlorphenol in bekannter Weise aus dem Metachloranilin durch Ueberführung des letzteren in das schwefelsaure Diazosalz und Zersetzung desselben durch Wasser dargestellt. Da die Ausbeute eine sehr geringe war, weil selbst bei Anwendung grosser Mengen von Aether die Fällung des schwefelsauren Diazochlorbenzols eine sehr unvollständige ist, habe ich diesen Weg verlassen und auf Veranlassung von Prof. Laubenheimer die im Folgenden beschriebene Methode zur Darstellung des Metachlorphenols benutzt, welche eine viel bessere Ausbeute liefert. Fein zerriebenes salpetersaures Metachloranilin wurde in Wasser suspendirt, unter guter Abkühlung solange salpetrige Säure eingeleitet, bis Alles gelöst war, und die Lösung darauf mit einer eiskalten concentrirten wässrigen Quecksilberchloridlösung versetzt. Hierdurch wurde ein Quecksilberdoppelsalz in feinen, weissen Nadeln ausgefällt, das sich schwer in kaltem, viel leichter in warmem Wasser löst und mit einiger Vorsicht daraus umkrystallisirt werden kann. Durch Salpetersäure wird es leicht gelöst. In trockenem Zustande und bei Lichtabschluss ist es beständig. Es verpufft beim Erhitzen und explodirt bei starkem Schlag mit dumpfem Knall. Um aus diesem Quecksilbersalz das Chlorphenol zu gewinnen, erhitzt man seine wässrige Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, versetzt mit Natronlauge, filtrirt vom gefällten Quecksilberoxyd ab und zieht aus dem mit einer Säure versetzten Filtrat das Phenol mit Aether aus. Nach mehrmaliger Rectification siedet es bei 211—212° (nicht corr.) und erstarrt leicht beim Abkühlen zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche nach dem Abpressen bei 28.5° schmilzt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	27.62	27.70.

Durch Eintragen von Metachlorphenol in abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42, Fällen mit Wasser und Destillation des Nieder-

---

[1]) Ann. Chem. 176, 45.

schlages mit Wasserdampf erhält man ein Nitroprodukt, das im Wesentlichen aus dem von Laubenheimer[1]) durch Kochen von Dinitrochlorbenzol $C_6H_3.Cl(1)NO_2(3)NO_2(4)$ mit Natronlauge dargestellten Nitrochlorphenol $C_6H_3.OH(1)Cl(3)NO_2(6)$ besteht. Zur Entscheidung der Frage, ob neben diesem Nitrochlorphenol beim Nitriren von Metachlorphenol noch ein zweites isomeres [$C_6H_3.OH(1)Cl(3)NO_2(4)$?] gebildet wird, reichte das vorhandene Material nicht aus. Zur Reindarstellung des Nitrochlorphenols $C_6H_3.OH(1)Cl(3)NO_2(6)$ wurde das Rohprodukt in das Natriumsalz übergeführt, dieses umkrystallisirt und aus dem reinen Salz (gef. 11.82, ber. 11.76 pCt. Na) das Phenol wieder abgeschieden. Es bildete citronengelbe dünne Prismen oder Nadeln und zeigte namentlich die beiden so charakteristischen Schmelzpunkte 38.9 und 32.7°. Bequemer als in der angegebenen Weise erhält man dieses Nitrochlorphenol aus dem Metachloranilin, indem man salpetrige Säure in die wässrige Lösung des salpetersauren Metachloranilins einleitet und die Flüssigkeit darauf der Destillation unterwirft. Das so dargestellte Nitrochlorphenol vom Schmp. 38.9 und 32.7° ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.46	20.59
Stickstoff	8.08	8.06.

Der aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Methyljodid dargestellte Nitrochlorphenolmethyläther $C_6H_3Cl(NO_2)(OCH_3)$ krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, nur wenige Millimeter breiten, schwach gelblichgrün gefärbten Nadeln vom Schmp. 70.5°. Aus der Lösung in alkoholischem Ammoniak schied er sich dagegen in kleinen, glänzenden Prismen aus. In Aether und in heissem Alkohol ist er leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7.47	7.10.

Wird der Methyläther mit alkoholischem Ammoniak 10 Stunden lang auf 180° erhitzt, so geht er in Nitrochloranilin $C_6H_3.NH_2(1)Cl(3)NO_2(6)$ vom Schmp. 123.5° über.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, im Mai 1878.

---

292. O. Hesse: Ueber Conchininsulfat.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Sitzung der Pariser pharmaceutischen Gesellschaft am 9. Januar dieses Jahres machte Petit die Mittheilung, dass nach seinen Versuchen das „Chinidinsulfat" des Handels bei 100° äusserst geringe Mengen Wasser verliere und daher anzunehmen sei, dass dieses

[1]) Diese Berichte IX, 768.

Salz ohne Krystallwasser krystallisire. Da mir nun bisher nur ein Chinasulfat vorgekommen ist, welches wasserfrei in den Handel gelangt, nämlich das Homocinchonidinsulfat, so war ich anfänglich der Meinung, Petit's Chinidinsalz sei das ebengenannte Sulfat gewesen; allein aus einer spätern Mittheilung von de Vry [1]) ersehe ich, dass mit diesem Chinidinsalz wirklich Conchininsulfat gemeint ist.

Angesichts dieser Mittheilungen erübrigt nur noch, den Gegenstand einer genauen Betrachtung zu unterwerfen, was im Folgenden geschehen soll.

Was zunächst die Zusammensetzung des fraglichen Salzes betrifft, so habe ich dieselbe vor 10 Jahren [2]) entsprechend der Formel $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_4H_2 + 2\,H_2O$ gefunden. Hiernach enthält das Salz in 100 Theilen: 82.87 pCt. Alkaloid, 12.53 pCt. SO_4H_2 (entsprechend 10.23 pCt. SO_3) und 4.60 pCt. Krystallwasser. Ein wasserhaltiges neutrales Conchininsulfat von einer andern Zusammensetzung als die eben angeführte giebt es nicht.

De Vry gesteht nun zwar ein, dass das fragliche Salz zufolge neuerer Untersuchungen von Oudemans wirklich 2 Mol. H_2O enthalte; allein in Betreff des Handelspräparates habe Petit Recht, denn er (de Vry) habe solches ebenfalls nahezu wasserfrei gefunden. De Vry glaubt nun dies letztere Resultat mit der Annahme erklären zu können, das Conchininsulfat besitze die Eigenschaft, sein Krystallwasser sehr leicht zu verlieren.

Indess kann man sich leicht davon überzeugen, dass alles Conchininsulfat des Handels, mag es nun diesen Namen oder den dubiosen Namen „Chinidinsulfat" tragen, 2 Mol. H_2O enthält, vorausgesetzt, dass man bei der Untersuchung desselben gründlicher zu Werke geht als Petit und de Vry gethan haben. Beide begingen nämlich den Fehler, dass sie ihre Präparate behufs der Wasserbestimmung nur im Wasserbade d. i. bei 100° erhitzten; allein bei dieser Temperatur entlässt das Conchininsulfat nur einen kleinen Theil (bis zu etwa 1 pCt.) seines Krystallwassers. Erst wenn man das Salz längere Zeit auf 120° erhitzt, wird es wasserfrei erhalten.

Beachtet man ferner, dass das bei 100° theilweise oder bei 120° ganz entwässerte Salz an feuchter Luft den erlittenen Verlust rasch wieder durch Aufnahme von Wasser ergänzt, so erweist sich damit auch die Unmöglichkeit, dass das Conchininsulfat unter normalen Verhältnissen längere Zeit im Handel wasserfrei existiren kann, falls irgend ein Fabrikant es wasserfrei in den Handel brächte. Letzteres ist aber nicht der Fall.

Denn die Temperatur, bei welcher der Fabrikant seine krystallisirten Chinasulfate trocknet, erreicht in keinem Falle die Höhe von

[1]) Pharm. Journ. Trans. (3) 8, 745.
[2]) Annalen Chem. Pharm. 146, 364.

120°, ja sie erreicht nicht einmal 80°. Bei letzterer Temperatur aber verliert das Conchininsulfat keine Spur Krystallwasser.

Man kann daher nicht wohl mit de Vry behaupten, dass es sein Krystallwasser sehr leicht verliere.

In dieser Beziehung unterscheidet sich das Conchininsulfat wesentlich von dem Chinin-, Cinchonidin- und Cinchoninsulfat[1]), welche ihr Krystallwasser äusserst leicht bei 100° abgeben, und nicht minder von dem Homocinchonidinsulfat, welches seinen Wassergehalt schon bei gewöhnlicher Temperatur einbüsst.

Was ferner die Prüfung des Conchininsulfats auf seine Reinheit betrifft, so macht de Vry auch darüber ungenügende Angaben. Nach ihm soll sich nämlich die Reinheit dieses Salzes in folgender Weise ergeben:

Man hat 1 Gr. Sulfat in 50 Gr. heissem Wasser zu lösen und hierzu 0.5 Gr. Jodkalium zu bringen. Dabei entsteht, wenn Conchininsalz vorhanden ist, ein schweres, sandiges Pulver als Niederschlag. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit abfiltrirt und mit einigen Tropfen Ammoniakliquor vermischt, wobei, wenn ein gutes Conchininsulfat vorliegt, höchstens nur eine schwache Trübung entsteht.

Ich habe früher schon in Liebig's Annalen 176, 322 eine Vorschrift zur Prüfung des Conchininsulfats bekannt gegeben, welche wie folgt lautet:

1) Man erwärmt 0.5 Gr. (1 Thl.) Sulfat mit 10 Cc. (20 Thln.) Wasser auf etwa 60° und bringt hiezu 0.5 Gr. (1 Thl.) reines Jodkalium, rührt die Masse einige Male um, lässt erkalten und filtrirt nach etwa 1 Stunde die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab. War das Präparat frei von andern Chinaalkaloiden, so bleibt das Filtrat auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakliquor vollkommen klar, im andern Falle entsteht aber eine Fällung.

Die Aehnlichkeit zwischen beiden Methoden ist auffallend; man könnte sogar versucht sein zu glauben, de Vry habe meine Methode einfach copirt und sie zu dem Zweck abgeändert, um sie nun als eigne Erfindung ausgeben zu können. Allein durch diese Abänderung wurde eine mangelhafte Methode geschaffen.

Denn fürs Erste giebt es de Vry dem Experimentirenden anheim, was derselbe unter „schwache Trübung" verstehen will, und zweitens lässt sich nach de Vry's Methode eine Beimengung von 2 pCt. Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat im Conchininsalz nicht mehr nachweisen, während ein solch unreines Präparat, nach meiner Methode geprüft, ein Filtrat liefert, das auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakliquor einen reichlichen Niederschlag giebt.

---

[1]) Cinchonin = $C_{20}H_{24}N_2O$.

Wenn übrigens ein Conchininsulfat die unter 1 angeführte Probe hält, so folgt daraus durchaus noch nicht, dass es ganz rein ist, sondern es kann noch Ammoniaksalze, sowie gewisse anorganische Salze enthalten, die bei der Darstellung des Sulfats mit auskrystallisirten. Mir ist eine derartige Beimengung allerdings bis jetzt nur in einem Falle vorgekommen, nämlich in einem englischen Fabrikat, das den Namen Sulphate of Quinidine trug, und welches aus 93 pCt. Conchininsulfat und 7 pCt. anorganischen Salzen bestand. Diese Beimengungen werden für sich erhalten, wenn das Salz mit einem gewissen Gemisch von Chloroform und Alkohol behandelt wird. Daher wird

2) 1 Gr. des Salzes mit 7 Cc. eines Gemisches von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97 VpCt. Alkohol übergossen, womit bei reinem Salz eine klare Lösung resultirt.

Das Conchininsulfat löst sich bekanntlich auch sehr leicht in reinem Chloroform. Da andrerseits Cinchonidinsulfat, das am meisten mit Conchininsulfat verwechselt wird, sich sehr schwer in Chloroform löst, so liesse sich allenfalls auf dieses ungleiche Verhalten eine Unterscheidung beider gründen. Doch ist dabei nicht zu übersehen, dass das Cinchonidinsulfat nicht unlöslich in Chloroform ist und daher immer eine gewisse Menge davon in letzteres übergeht. Schüttelt man die Chloroformlösung mit kaltem Wasser, so geht fast die ganze Menge Cinchonidinsulfat, welche vorhanden ist, sowie ein Theil Conchininsulfat, in das Wasser über und lässt sich dann in dieser neuen Lösung bequem durch Seignettesalz nachweisen.

Die Auflösung von reinem Conchininsulfat in Chloroform ist anfänglich farblos; sie färbt sich jedoch beim längern Aufbewahren im Dunkeln gelblich und zeigt einen schwachen, kaum erkennbaren grünen Lichtreflex, ebenso wenn sie der Einwirkung des diffusen Lichtes ausgesetzt wird. In beiden Fällen bleibt die Lösung klar. Wird aber die frisch bereitete Lösung der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt, so trübt sie sich nach wenigen Stunden und scheidet in geringer Menge einen amorphen Körper ab; die Lösung selbst färbt sich allmälig braun. In den beiden ersteren Fällen wird die Lösung beim Schütteln mit kaltem Wasser vollständig entfärbt, indem die färbende Substanz in das letztere übergeht, das nun schwach saure Reaction und blaue Fluorescenz zeigt. Was die dem direkten Sonnenlichte ausgesetzte Lösung betrifft, so wird diese zwar nicht ganz beim Schütteln mit Wasser entfärbt, auch nimmt das Wasser eine etwas stärkere saure Reaction an als bei den andern beiden Lösungen; allein im übrigen treten keine Verschiedenheiten auf. Das Alkaloid selbst erleidet dabei keine nennenswerthe Veränderung.

In Anbetracht des Umstandes, dass die gesättigte wässrige Lösung des Conchininsulfats rothes Lackmuspapier bläut, muss wohl ange-

nommen werden, dass fragliches Salz durch Chloroform zum Theil in freie Base und Säure beziehungsweise in saures Salz zerlegt wird, namentlich unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes.

Ich habe es für nöthig gehalten, diese letzteren Versuche auszuführen, um mir dadurch ein Urtheil bilden zu können über jene grün fluorescirende „Chinidinlösung", welche Schaer[1]) in der Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Zürich am 8. August 1876 vorzeigte und mir kurze Zeit darauf zur weitern Untersuchung gütigst zusandte. Diese Lösung wurde gegen 1¾ Jahr vor Licht geschützt aufbewahrt, wobei sie anscheinend ihr prächtiges Farbenspiel nicht verändert hatte. Währenddem hatte eine gleichzeitig beobachtete Auflösung von reinem Conchininsulfat in reinem Chloroform eine schwachgelbliche Färbung angenommen.

Schaer's Lösung wurde nun mit kaltem Wasser geschüttelt, wobei sich das Chloroform entfärbte und es dann nur noch Spuren von Alkaloid zurückhielt, welche kein Conchinin waren. Andrerseits zeigte die wässrige Lösung die prachtvoll grüne Fluorescenz in anscheinend stärkerem Grade als die ursprüngliche Lösung. Die weitere Untersuchung der wässrigen Lösung ergab nun das überraschende Resultat, dass sie Cinchonidinsulfat mit Spuren von Chininsulfat enthielt, welche beide durch Seignettesalz präcipitirt wurden, während die grünfärbende Substanz in der Lösung blieb. Von Conchinin war dagegen keine Spur zu entdecken.

Da nun das Conchininsulfat nicht die Fähigkeit besitzt, sich in chininhaltiges Cinchonidinsulfat umzusetzen, so folgt daraus, dass Schaer das Sulfat des Chinidins von Winkler[2]) in Anwendung brachte und nicht, wie derselbe behauptete, das Sulfat von Pasteur's Chinidin. Derartige Verwechselungen sind jetzt, beiläufig bemerkt, zur Tagesordnung geworden, obwohl man sich bisweilen den Anschein zu geben sucht, als verstehe man unter Chinidin ausschliesslich Pasteur's Chinidin.

Ob nun jene schöne Farbenreaction, auf welche Schaer erstmals hinwies, unter den angegebenen Verhältnissen durch chininhaltiges Cinchonidinsulfat bedingt ist oder durch das Chloroform, welches offenbar Alkohol enthielt, lasse ich heute dahin gestellt sein; dem Conchininsulfat kommt dieselbe sicher nicht zu.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1314.

[2]) Ebendaselbst X, 2152 u. 2155.

293. Erwin Herter: Ueber die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Glycerin.

[Aus dem physiol. chem. Institut zu Strassburg i. E.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Baumann.)

Wird Glycerin mit Kalihydrat bis zum Schmelzen der Masse erhitzt, so findet eine reichliche Entwickelung von Wasserstoff statt. Der mit Schwefelsäure übersättigte Rückstand liefert bei der Destillation ein Gemenge flüchtiger Säuren, unter denen Dumas und Stas[1]) Essigsäure und Ameisensäure nachwiesen. Nach Redtenbacher entsteht zuerst Acrylsäure, welche nach Erlenmeyer und Fischer[2]) beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Ameisensäure zerfällt.

Ausser letzteren beiden Verbindungen fand sich in meinen Versuchen eine andere flüchtige Säure, welche sich beim Sättigen der wässerigen Lösung mit Chlorcalcium in öligen Tropfen abschied und durch den Geruch mit grosser Wahrscheinlichkeit als Buttersäure erkannt wurde. Zu einer genaueren Untersuchung derselben fehlte es mir bisher an Material.

Ferner liess sich aus der erhaltenen Schmelze eine nicht flüchtige Säure gewinnen, welche aus dem von den flüchtigen Säuren befreiten Destillationsrückstand mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein stark saurer Syrup zurück, der, in heisser wässeriger Lösung mit überschüssigem Zinkoxydhydrat resp. mit Calciumcarbonat behandelt, gut krystallisirende Salze lieferte. 0.0955 Gr. des bei 130° getrockneten Kalksalzes hinterliess beim Glühen 0.0242 Gr. CaO, entsprechend 18.08 pCt. Ca. (Milchsaurer Kalk verlangt 18.35 pCt.) 0.8444 Gr. Zinksalz (exsiccatortrocken) von einer anderen Darstellung verlor bei 110° 0.1535 Gr. Wasser (18.18 pCt.) und gab 0.2778 Gr. Schwefelzink, entsprechend 26.95 pCt. Zn. (Gährungsmilchsaures Zink verlangt 18.18 pCt. = 3 Moleküle Krystallwasser und 26.77 pCt. Zn.) Aequivalente Mengen von Zink- und Calciumsalz, in concentrirter Lösung zusammengemischt, gaben kein schwerlösliches Doppelsalz, wie es die Hydracrylsäure charakterisirt; das aus der Mischung nach einiger Zeit ausgeschiedene Salz war ein Gemenge der Zink- und Calciumverbindung mit Vorwiegen der ersteren. Es kann nach obigem die Identität unserer Säure mit Gährungsmilchsäure nicht zweifelhaft sein.

Die Entstehung der Milchsäure aus Glycerin lässt sich durch folgende einfache Gleichung darstellen:

$$C_3H_8O_3 + KHO = C_3H_5KO_3 + H_2O + H_2.$$

[1]) Ann. de chim. et de phys. 73, 148.
[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. 191, 376.

Die Bildung der Buttersäure ist wahrscheinlich ein secundärer Vorgang, denn durch Erhitzen von Milchsäure mit kaustischen Alkalien wird Buttersäure erhalten [1]). Ueber die näheren Bedingungen, unter welchen die verschiedenen oben erwähnten Produkte aus dem Glycerin entstehen, müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben, welche ich auch auf andere mehratomige Alkohole auszudehnen beabsichtige.

Strassburg i. E., 24. Mai 1878.

---

294. E. B. Schmidt: Einwirkung der Halogenschwefel-Verbindungen auf Anilin; von Chlorschwefel auf Acetanilid und auf Benzol.

(Eingegangen am 27. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Anknüpfend an eine frühere, kurze Notiz in diesen Berichten (IX, 1050) über die Einwirkung von Jodschwefel auf Anilin, erlaube ich mir, die Resultate der Versuche mitzutheilen, welche ich, veranlasst durch die Herren Merz und Weith, in der Hoffnung angestellt habe, ein bequemes Verfahren der Darstellung einfach geschwefelter Basen der aromatischen Reihe ausfindig zu machen, und daran die Ergebnisse einiger, in Beziehung dazu stehender Versuche anzuschliessen.

Wie die vorläufige Mittheilung anzeigte, beabsichtigte ich zu dem angestrebten Verfahren die Halogensulfide zu verwenden. Ich lasse also deren Reactionsverhältnisse ihrer Hauptsache nach hier zunächst folgen.

Jodschwefel und Anilin.

Bei der Behandlung von Anilin mit Jodschwefel im Oelbade bei 160—170° hatte sich, wie schon früher erwähnt worden, zum Theil ein einfach geschwefelter Körper gebildet, der in seinem Schmelzpunkt 105—106° und allen sonstigen Eigenschaften mit dem bekannten Thioanilin übereinstimmte. Allein die Ausbeute an diesem Körper war nur sehr gering, indem nebenbei beträchtliche Mengen dunkler, harziger Substanzen entstanden waren, deren Bildung einer tiefer greifenden Schweflung zuzuschreiben ist. Wenigstens sprach die Analyse eines noch nicht genügend reinen Sulfats für das Vorhandensein eines zweifachgeschwefelten Anilins.

Bromschwefel und Anilin.

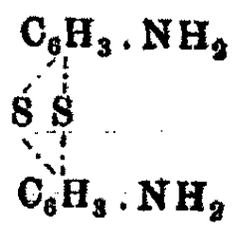
Anstatt des auf das Anilin zu träge einwirkenden Jodschwefels habe ich dann Bromsulfid angewandt. Dieses reagirt mit Anilin selbst bei guter Abkühlung sehr heftig, doch lässt sich ein ruhiger Verlauf der Reaction durch starke Verdünnung mit Benzol herbeiführen.

---

[1]) Hoppe Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chemie 2, 14.

Selbst unter diesen Umständen aber entstanden auch bei Ueberschuss von Anilin in weitaus vorwiegender Menge höher geschwefelte, harzartige Verbindungen, die im Benzol gelöst und nach dem Abdestilliren desselben zurückblieben.

Aus diesen Harzen konnte durch Extrahiren mit heisser, concentrirter Salzsäure und Wiederabscheiden durch viel Wasser, dann durch Ammoniak eine zweifachgeschwefelte Base, Dithioanilin, isolirt werden, welches wahrscheinlich nach folgender Formel zusammengesetzt ist:



Zwei Schwefelbestimmungen ergaben die scharf dazu stimmenden Zahlen von 26.13 und 25.91 pCt. S.; für obige Formel berechnen sich 26.2 pCt. S. Die weniger genauen Zahlenwerthe der Verbrennung erklären sich aus der Schwierigkeit der vollkommenen Reinigung eines solchen harzigen, nicht krystallisirten Körpers.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	59.69	59.55	58.54
Wasserstoff	5.38	4.84	4.07

Ausserdem war auch hier Monothiobase entstanden, jedoch nur in sehr geringem Betrage. Dieselbe wurde aus dem reichlichen Niederschlage der anfänglich entstandenen bromwasserstoffsauren Salze durch Natronlauge abgeschieden und nach dem Verjagen vielen überschüssigen Anilins und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in sehr schönen, langen, atlasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 105 bis 106° schmolzen und durchaus alle übrigen Eigenschaften und das Verhalten des Thioanilins zeigten, also mit diesem identisch sind.

Zu bemerken ist hier noch, dass weder eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Anfang, noch die Abscheidung von Schwefel beobachtet wurde.

Zur Ergänzung habe ich dann den Chlorschwefel zu meinen Versuchen herangezogen.

Chlorschwefel und Anilin.

Entgegen den Untersuchungen von Claus und Krall[1]) und neuerdings von Roorda Smit[2]), habe ich als Verdünnungsmittel auch hier Benzol, dann auch benzolhaltiges Ligroïn verwendet und so die Heftigkeit der Reaction leicht mässigen können bei Anwendung einer wenigstens 20fachen Gesammtverdünnung.

[1]) Diese Berichte IV, 99.
[2]) Ebendaselbst VIII, 1445.

Auch hier lieferte die Reactionsmasse, wie vorher behandelt, nur eine unerhebliche Quantität krystallisirter Schwefelbase in der bekannten Krystallform; dieselbe war theils in chlorwasserstoffsaurer Verbindung in dem anfänglichen Niederschlage, theils frei in der Ligroïnlösung enthalten und wurde daraus durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser gewonnen.

Die durch oftmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigte Base schmolz bei 108—109° zu Folge mehrfacher, sorgfältiger Bestimmungen. Jedoch konnte ich ausser der damit angezeigten, geringen Schmelzpunktdifferenz keine wesentliche Verschiedenheit vom Thioanilin in Eigenschaften und Verhalten bemerken.

Ausserdem waren hier ebenfalls Harzprodukte reichlich entstanden. Dieselben schieden sich zum Theil beim Ausscheiden der Ligroïn-Flüssigkeit mit salzsaurem Wasser als grauweisse Emulsion ab, nahmen aber schon bei gelindem Erwärmen ihre harzartige, dunkle Beschaffenheit wieder an. Sie bestanden wahrscheinlich auch hier zum grossen Theile aus Dithioanilin.

Acetanilid und Chlorschwefel.

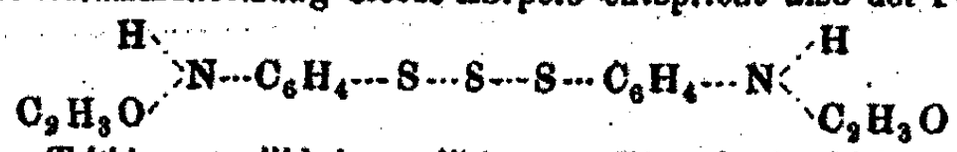
Dem Uebelstande der weitergehenden Schweflung habe ich endlich noch dadurch abzuhelfen gesucht, dass ich an Stelle des Anilins das Acetylderivat desselben, welches ja durch den Gehalt der Acetylgruppe nicht mehr basischen Charakter besitzt, der Einwirkung des Chlorschwefels aussetzte.

Schwefelchlorür wirkt auf Acetanilid erst beim Erhitzen auf 100° ein. Es entweicht unter Aufblähen und dunkelbraunrother Färbung der Masse viel Salzsäure und Spuren von Essigsäure, jedoch gar kein Schwefelwasserstoff; schliesslich ist das Ganze zu einer harten, spröden, cohärenten Masse geworden. Aus dieser gelang es mir, auf directem Wege nur durch geeignete Behandlung mit Eisessig zwei näher bestimmbare Körper zu erhalten, von denen der eine — in Eisessig schwerer löslich und aus verhältnissmässig viel dieses Lösungsmittels noch in der Wärme ausfallend — eine dreifachgeschwefelte Acetylverbindung war, ich nenne sie Trithioacetanilid; der andere, in demselben Solvens leichter lösliche Körper, welcher gewöhnlich erst nach längerer Zeit, oft erst nach Wasserzusatz auskrystallisirte, enthielt nur zwei Schwefelatome, ich bezeichne ihn mit Dithioacetanilid.

Die Analyse der ersteren Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2S_3$
Kohlenstoff	52.67	52.75
Wasserstoff	4.66	4.40
	Mittel zweier Schwefelbestimmungen	Berechnet
Schwefel	26.37	26.37

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht also der Formel:



Das Trithioacetanilid krystallisirt aus Eisessig in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich mit der Zeit gelblich färben. Es schmilzt bei 213—214.5°. Unter den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird es nur von Alkohol allein gelöst und zwar in der Wärme leichter und hinterbleibt daraus bei langsamem Verdunsten an der Luft in sternförmig gruppirten, kurzen Kryställchen.

Durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird diese Verbindung, wie das Acetanilid, in Essigsäure und die entsprechende Schwefelbase zerlegt. Letztere scheint, nach einer kleinen Probe zu urtheilen, nur als Harz zu existiren und wurde daher nicht näher untersucht.

Die zweite Verbindung, die in Eisessig leichter lösliche, wurde zunächst durch ihre Schwefelbestimmung und dann durch die weitere Untersuchung als Dithioacetanilid festgestellt, von der Zusammensetzung $[NH.C_2H_3O \cdots C_6H_4]_2 S_2$:

	Gefunden	Berechnet
S	19.26 pCt.	19.28 pCt.

Das Dithioacetanilid krystallisirt aus Eisessig in undeutlichen, grauweissen Blättchen, unter günstigen Umständen manchmal auch in grosskuglig und strahlig angeordneten Aggregaten von eigenthümlichem Aussehen. Es löst sich auch in Alkohol, namentlich in heissem und scheidet sich daraus bei freiwilligem Verdunsten an der Luft in scharfspitzigen, glänzenden Nadeln ab. In anderen Lösungsmitteln ist es gar nicht oder sehr wenig löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 215—217°.

Durch Säuren wird das Dithioacetanilid in Essigsäure und Dithioanilin zerlegt. Letzteres scheint dabei nur mit Schwefelsäure ein einigermassen beständiges und charakterisirendes Salz zu liefern.

Das schwefelsaure Dithioanilin wurde durch Erhitzen der rohen Acetylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem, stark schwefelsäurehaltigem Wasser gereinigt und bildete so entweder ein Gewebe ganz feiner, meist strahlig angeordneter Nädelchen oder weniger deutliche, concentrisch oder warzig gruppirte, voluminöse Massen, die im frischen Zustande schön weiss waren, sich jedoch, an der Luft getrocknet, allmälig röthlich färbten.

Dieses Sulfat enthält 2 Mol. Krystallwasser, welches es grossentheils schon beim Trocknen im Exsiccator, sicher und vollständig bei 110—120° verliert. Im lufttrocknen Salz fand ich

			Berechnet
H_2O	9.49	9.47 pCt.	9.42 pCt.

Scharf getrocknete Substanz ergab:

		Berechnet
Schwefelsäure	28.62 pCt.	28.32 pCt.

Das Dithioanilinsulfat entspricht also der Formel

$$C_{12}H_{12}N_2S_2, H_2SO_4 + 2H_2O.$$

Ein Versuch, in gleicher Weise das salzsaure Dithioanilin darzustellen, scheiterte an der grossen Veränderlichkeit dieses Salzes selbst schon beim blossen Liegen an der Luft.

Dagegen ist die freie, zweifach geschwefelte Basis selbst eine beständigere, gut characterisirte Verbindung. Sie lässt sich aus der wässerigen Lösung ihrer Salze leicht mittelst Alkali abscheiden, am besten aus heisser Lösung und setzt sich daraus unter vorhergehender, milchiger Trübung der Flüssigkeit erst nach längerem Stehen in Krystallen ab. Diese wurden aus sehr viel heissem Wasser, zuletzt aus viel Ligroïn umkrystallisirt und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

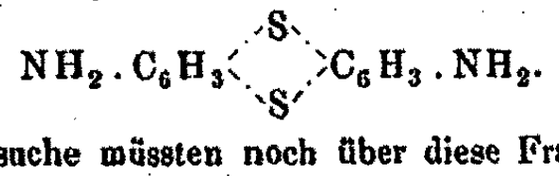
	Gefunden	Berechnet f. $C_{12}H_{12}N_2S_2$
Kohlenstoff	57.99 pCt.	58.06 pCt.
Wasserstoff	5.68 -	4.84 -
Schwefel	25.81 -	25.81 -

Das Pseudodithioanilin (wie ich den Körper aus unten angedeuteten Gründen nenen will) krystallisirt aus grossen Mengen heissen Wassers in schönen, bisweilen zolllangen, glasglänzenden und grünlich gefärbten, dünnen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 78—79°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schon in kaltem und noch leichter in Aether und Chloroform. Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff nehmen in der Kälte sehr wenig davon auf, mehr in der Siedehitze und hinterlassen es, noch warm, in hübschen, feinen Nadeln. Seine Reindarstellung wird durch die grossen Quantitäten Flüssigkeit, mit denen man operiren muss, ungemein erschwert; zudem ist die Ausbeute eine unbeträchtliche.

Ich glaube nun annehmen zu müssen, dass der hier vorliegende, krystallisirte Körper nicht identisch ist mit dem durch Einwirkung von Bromschwefel auf Anilin entstandenen, zweifach geschwefelten Anilin, welches ich nur als Harz erhalten hatte. Für diesen Unterschied spricht namentlich die verschiedene Löslichkeit in Salzsäure und daher ungleiche Basicität. Dies veranlasst mich, dem hier gefundenen, krystallisirten Körper mit stärker ausgesprochenen basischen Eigenschaften die Formel zuzuschreiben:

Pseudodithioanilin $NH_2 . C_6H_4 \cdots S \cdots S \cdots C_6H_4 . NH_2$;

während ich die frühere, harzartige, nur schwach basische Substanz, das wahre Dithioanilin, durch die Formel bezeichne:



$$NH_2 . C_6H_3 \langle {}^{S}_{S} \rangle C_6H_3 . NH_2.$$

Weitere Versuche müssten noch über diese Frage entscheiden.

Eigenthümlicherweise konnte ich eine einfachgeschwefelte Verbindung nicht auffinden.

Benzol und Chlorschwefel.

Da bei den früheren Versuchen Benzol als Verdünnungsmittel verwendet worden war, so erschien es von Interesse, die Einwirkung des Chlorschwefels auch auf diesen einfacher zusammengesetzten Körper kennen zu lernen.

Meine Versuche ergaben, dass die genannten beiden Körper erst bei 250° unter Druck im zugeschmolzenen Rohre auf einander einwirken. Es entwickelt sich dabei viel Salzsäure und entsteht nur Monochlorbenzol, aber kein schwefelhaltiges Benzolderivat, sondern sämmtlicher Schwefel scheidet sich als solcher ab.

Durch Destillation des Röhreninhalts mit alkalischem Wasser erhielt ich eine wasserhelle, schwere Flüssigkeit, welche durch wiederholtes Fractioniren für sich von unangegriffenem Benzol weiter gereinigt, schliesslich bei 134° versiedete und auch alle übrigen Eigenschaften des Monochlorbenzols, sowie dessen Chlorgehalt besass:

	Gefunden	Berechnet
Chlor	31.21 pCt.	31.55 pCt.

Der Rückstand von der Destillation mit Alkali enthielt den frei gewordenen Schwefel, welcher durch seinen Schmelzpunkt 120—121° (monoct. Modifikt.), sowie durch die bekannten Verbrennungserscheinungen mit Bestimmtheit nachgewiesen wurde. — Ein schwefelhaltiges Benzolderivat konnte ich nicht auffinden, und ist in dieser Hinsicht die Reaction wohl nicht uninteressant; sie verläuft glatt gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_6 + S_2Cl_2 = HCl + C_6H_5 . Cl + S_2.$$

Chlorschwefel und Benzol bei Gegenwart von Zink.

Ausgehend von den merkwürdigen Untersuchungen von Zincke über die Einwirkung von Benzylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Kupfer und Zink[1]) und im Anschluss an eine früher gemachte Beobachtung von Weith, habe ich die Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol bei Gegenwart von Zink einer näheren Prüfung unterzogen.

Der Voraussetzung gemäss sollte der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2C_6H_6 + S_2Cl_2 + xZn = 2HCl + (C_6H_5)_2S_2 + xZn.$$

Beim Hinzufügen von metallischem Zink, am besten in Form von Zinkstaub, zu einem heissen Gemisch von Schwefelchlorür mit Benzol in dem theoretischen Verhältniss, entsteht eine sehr lebhafte Reaction,

[1]) Diese Berichte IV, 298 und 509, und Anal. Chem. und Pharm. 159, 367.

indem Ströme von Salzsäuregas entweichen, jedoch kein Schwefelwasserstoff. Unter jeweiligem Erhitzen und neuem Zusatz von Zinkstaub beendigt sich die Reaction nach mehreren Stunden. Die Reactionsmasse liess mit siedendem Benzol ein zähes, dunkelrothbraunes, jedoch klares Liquidium extrahiren.

Aus diesem gelang es mir nach verschiedenartigen vergeblichen Bemühungen endlich erst durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen eine feste Substanz zu isoliren, welche durch Umkrystalliren aus Alkohol weiter gereinigt, bei 60—61° schmolz und durch alle ihre Eigenschaften und ihren Schwefelgehalt als Phenyldisulfid festgestellt wurde:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5)_2S_2$
Schwefel	29.41	29.36

Die Ausbeute dieses Körpers war eine sehr unerhebliche; jedoch zeigt der sichere Nachweis desselben, dass eine Reaction in dem Eingangs gedachten Sinne wirklich stattgefunden hatte, obgleich nur in armem Betrage.

Ein anderer Theil jener zähflüssigen Masse wurde endlich für sich der Destillation unterworfen. Dabei trat völlige Zersetzung ein, indem sich zuerst reichlich Salzsäure und statt dieser dann Schwefelwasserstoff immer zunehmend entwickelte, bis über 300° die ganze Masse verkohlt war. Dabei destillirte eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit über und mit dieser, namentlich gegen Ende, auch eine sich in Krystallen abscheidende Substanz. Erstere wurde durch wiederholtes Fractioniren in zwei Körper zerlegt: Eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 168.5° versiedete und sich durch ihren äusserst durchdringenden Geruch als Phenylsulfhydrat, $C_6H_5.SH$, zu erkennen gab und durch Darstellen und Analysiren seiner charakteristischen, eigelben Bleiverbindung unzweifelhaft als solches festgestellt wurde:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5.S)_2Pb$
Blei	48.47 pCt.	48.70 pCt.

Der andere Körper, eine schwerere, ebenfalls farblose und übelriechende Flüssigkeit, siedete bei 293° und erwies sich als Phenylmonosulfid, $(C_6H_5)_2S$. Die Schwefelbestimmung ergab:

		Berechnet
Schwefel	17.76 pCt.	17.20 pCt.

Das dritte Zersetzungsprodukt der trockenen Destillation, die erwähnte krystallisirte Substanz, wurde möglichst von den flüssigen Antheilen getrennt und aus Ligroin umkrystallisirt. Sie schoss daraus in sehr ansehnlichen, stark glasglänzenden Prismen an von nicht selten einem halben Zoll Länge und ausgezeichneten Lichtbrechungsvermögen. Sie schmolz bei 156—157° und ihre Analyse gab zu der Formel $(C_6H_4)_2S_2$ stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	67.47 pCt.	66.67 pCt.
Wasserstoff	4.07 -	3.70 -
Schwefel	29.68 -	29.63 -

Der Körper ist demnach der gleiche, wie er schon von mehreren Forschern erwähnt,[1]) aber erst von Gräbe näher untersucht und von ihm Diphenylendisulfid genannt worden ist. (Diese Ber. VII, 51). Für die Identität sprechen alle Eigenschaften, so auch die prächtig violette Färbung mit concentrirter Schwefelsäure — eine übrigens sehr empfindliche Reaction.

Endlich will ich noch erwähnen, dass sich bei diesem Versuche auch eine schwefelhaltige, organische Zinkverbindung in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet hatte. Sie war gleich anfangs mit dem Zink unlöslich zurückgeblieben, doch blieben alle meine Bemühungen, sie weiter zu reinigen, fruchtlos.

Ueberblicken wir schliesslich die geschilderten Untersuchungen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Die Halogenschwefelverbindungen wirken auf Anilin so ein dass die ganze, zugeführte Schwefelmenge fixirt wird unter Bildung hauptsächlich zweifach und wahrscheinlich auch dreifach geschwefelter Substanzen, bei nur armem Betrage des Monothioanilins.

2) Chlorschwefel wirkt auf Acetanilid in der Weise ein, dass sich nur höher geschwefelte Acetyloverbindungen, Di- und Trithioacetanilid, bilden; aus diesen entstehen durch Erhitzen mit Schwefel- oder Salzsäure die entsprechenden Schwefelbasen, von welchen das Dithioanilin mit Schwefelsäure ein gut characterisirtes Sulfat bildet. In beiden Fällen findet eine Abscheidung von Schwefel weder als solchem, noch als Schwefelwasserstoff statt.

3) Chlorschwefel wirkt auf Benzol erst bei 250° und zwar in der Weise ein, dass nur 1 Atom des Halogens in die Verbindung eintritt, während sich sämmtlicher Schwefel abscheidet; dagegen reagiren

4) dieselben beiden Körper bei Hinzuziehung von Zink ganz anders: Zum geringen Theile nur entsteht Phenyldisulfid, daneben hauptsächlich unbestimmbare, schwefelhaltige Substanzen, auf deren Gegenwart wenigstens aus ihren Zersetzungsprodukten zu schliessen ist.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden der Hauptsache nach im Universitäts-Laboratorium zu Zürich, die letzten, abschliessenden Versuche im Laborat. der landwirthschaftl. Mittelschule zu Liegnitz ausgeführt.

---

[1]) Stenhouse, Anal. Chem. und Pharm. 149, 252; Zeitschr. f. Chem. 1867.

295. E. Schunck und H. Römer: Ueber Anthrarufin, ein neues Bioxyanthrachinon aus der Metaoxybenzoësäure.

(Eingegangen am 27. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Metaoxybenzoësäure einwirken lässt, so bildet sich ein in Wasser lösliches und ein darin unlösliches Produkt. Letzteres wiederum kann in zwei Theile gespalten werden, nämlich einen in Barytwasser löslichen und einen darin unlöslichen; der Erstere besteht, wie wir in unserer vorigen Mittheilung [1]) gezeigt haben, aus zwei Bioxyanthrachinonen, der Anthraflavinsäure und dem Metabenzbioxyanthrachinon. Doch damit ist diese Fundgrube von Isomeren des Alizarins noch nicht erschöpft; es ist uns gelungen, aus dem eben erwähnten in Barytwasser unlöslichen Theil noch ein Bioxyanthrachinon, vielleicht das Interessanteste von allen Dreien, zu gewinnen. Wir wollen ihm den Namen Anthrarufin geben.

Wie schon früher erwähnt, liessen wir die Schwefelsäure auf die Oxybenzoësäure im offenen Kolben einwirken. Im Hals desselben setzte sich ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat an, welches der Schwefelsäure beim Ausgiessen eine prachtvolle Purpurfarbe ertheilte. Die Menge dieses Sublimats war jedoch eine sehr geringe, wir erhielten nur aus ein paar Eigenschaften desselben den Fingerzeig, dass der betreffende Körper in dem in Barytwasser unlöslichen Theil des Reactionsproduktes zu suchen sei. Derselbe stellt ein braunschwarzes, seinem Ansehn nach wenig zu einer Untersuchung einladendes Pulver dar. Es löst sich in Kalilauge, sowie in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig dunkelbrauner Farbe. Benzol oder Aether hingegen lösen einen Theil davon mit rein gelber Farbe. Diese Lösung enthält den neuen Körper, jedoch ist, um die ganze Menge desselben zu gewinnen, die ohnehin nicht gross ist, ein oft wiederholtes Auskochen nöthig; leichter ist die Substanz zu erhalten, wenn man von ihrer grossen Sublimationsfähigkeit Gebrauch macht. Schon wenn man das eben erwähnte schwarzbraune Pulver auf 120—130° zwischen Uhrgläsern erhitzt, erhält man die ganze Menge derselben als orangegelbes Sublimat, während der Körper, welcher sich in Alkali und concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe auflöst, vollständig zurückbleibt. Wir kommen vielleicht später einmal auf denselben zurück.

Sind die in Wasser löslichen Produkte, sowie die Anthraflavinsäure und das Metabenzbioxyanthrachinon aus dem ursprünglichen Reactionsprodukt sorgfältig entfernt worden, so genügt es, den durch Sublimation gewonnenen Körper ein bis zweimal aus Eisessig umzu-

[1]) Diese Berichte XI, 969.

krystallisiren, um ihn rein zu erhalten. Im anderen Fall ist es gut, das Sublimat noch einmal mit Barytwasser zu behandeln, um etwa noch beigemengtes Metabenzbioxyanthrachinon abzuscheiden, was übrigens auch durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig gelingt. Die Gegenwart von Anthraflavinsäure im Sublimat ist nicht zu befürchten, da sich dieselbe bei so niedriger Temperatur nicht verflüchtigt.

Das so erhaltene Anthrarufin hat den Schmelzpunkt 280°. Die Verbrennung lieferte folgende Werthe. Die einzelnen Analysen ausgenommen die unter II und III, beziehen sich auf Produkte, die in verschiedenen Operationen gewonnen worden sind.

	Gefunden I	II	III	IV	Theorie für $C_{14}H_8O_4$
C	70.05	69.76	69.70	69.53 pCt.	70.00 pCt.
H	3.57	3.63	3.50	3.44 -	3.33 -

Das Anthrarufin ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe, krystallisirt daraus in gelben, regelmässigen, quadratischen Tafeln, die eine bedeutende Iridiscenz zeigen. Schwer löslich in Eisessig. Die Krystalle daraus sind in dünner Schicht gelb, in dicker rothgelb; sie besitzen einen bedeutenden Glanz und zeigen stets eine sehr charakteristische sägeförmige Gestalt. Die Lösung hat eine schwachgrüne Fluorescenz.

Ziemlich reichlich löslich in Benzol, wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Löslich in Chloroform mit gelber Farbe. Die Lösung liefert die regelmässigsten Krystalle, Prismen. Die Lösungen in allen diesen Mitteln zeigen keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunklung, hauptsächlich im klaren Theil des Spectrums.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure. Stärkere Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht kirschroth, im auffallenden Licht zeigen sie eine starke, kermesfarbene Fluorescenz. Verdünntere Lösungen nehmen dann eine prächtige carmoisinrothe Färbung an. Nur sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei äusserst scharfe Absorptionsbänder und ein schwächeres drittes. Diese Farbenreaction ist eine enorm intensive.

1 Theil der Substanz in 10000 Theilen Schwefelsäure giebt die kirschrothe Lösung.

1 Theil in 1000000 Theilen Schwefelsäure giebt noch eine stark carmoisinrothe Lösung.

1 Theil in 10000000 Theilen Schwefelsäure zeigt noch deutlich in einer 1 Zoll dicken Schicht die carmoisinrothe Färbung.

Die Absorptionsbänder sind noch zu sehen, wenn die Lösung so verdünnt ist, dass sie fast wasserhell erscheint.

Aeusserst geringe Mengen von Salpetersäure oder salpetriger Säure verwandeln die carmoisinrothe Lösung in eine intensiv gelbe,

welche keine Absorptionsbänder mehr zeigt. Um das Anthrarufin überhaupt aus der Oxybenzoësäure zu erhalten, muss man eine reine Schwefelsäure anwenden.

Löslich in Kalilauge mit olivengelber Farbe. Salzsäure giebt einen orangefarbenen Niederschlag.

In kohlensaurem Natron fast unlöslich.

In Ammoniak fast unlöslich, selbst beim Kochen.

Der Barytlack und der Kalklack sind carmoinroth gefärbt und unlöslich.

Alkoholisches Bleiacetat giebt keinen Niederschlag.

Alkoholisches Kupferacetat giebt eine braunrothe Fällung.

Von Chlorkalk wird es nicht angegriffen.

Es färbt Thonerde und Eisenbeizen nicht an.

Es liefert ein Nitroprodukt.

Die Lösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Zinkstaub in eine grüne, stark fluorescirende verwandelt.

Die Ausbeute an Anthrarufin ist etwas geringer, als die an Metabenzbioxyanthrachinon; wir erhielten bei verschiedenen Darstellungen die Anthraflavinsäure, das Metabenzbioxyanthrachinon und das Anthrarufin immer in nahezu denselben Verhältnissen, nämlich aus 100 Gr. Oxybenzoësäure:

30 Gr. Anthraflavinsäure
4—5 - Metabenzbioxyanthrachinon
2 - Anthrarufin.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt auch diesen Körper bei stärkerem Erhitzen in ein in Wasser lösliches Produkt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthrarufin.

Während die übrigen Bioxyanthrachinone durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid schon bei 150—170° vollständig in die Diacetylverbindungen übergeführt werden, ist bei dem Anthrarufin mindestens eine Temperatur von 200° nöthig. Der Rohrinhalt besteht dann aus einem Brei gelber Nadeln, die vollständig unlöslich in Kalilauge sind. Sie lösen sich nur sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, welcher das beste Lösungsmittel für das Umkrystallisiren ist. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 245°; beim Schmelzen findet eine starke Gasentwickelung statt.

Die Analyse lieferte die für ein Diacetylbioxyanthrachinon erforderlichen Zahlen.

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$
C	66.55 pCt.	66.66 pCt.
H	4.15 -	3.70 -

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit derselben prachtvollen Farbe wie das Anthrarufin selbst.

Einwirkung von Kalihydrat auf Anthrarufin.

Kocht man das Anthrarufin mit Kalilauge, so scheidet sich, wenn dieselbe eine gewisse Concentration erlangt hat, ein braunrothes Kalisalz in Form von Nadeln ab; verdampft man weiter, so bildet sich ein indigoblaues Salz, welches auf Zusatz von Wasser wieder in die blaurothe Modification übergeht. Erhitzt man endlich bis zum Schmelzen, so resultirt eine dunkelblaue, stark metallglänzende Masse, die sich in Wasser mit blauvioletter Farbe auflöst. Es zeigte sich jedoch noch die Anwesenheit von unangegriffenem Anthrarufin; nach Entfernung desselben wurde nach Zusatz von Salzsäure eine braungelbe Substanz erhalten und diese zur weiteren Reinigung sublimirt. Man erhält so kleine, rothe Nadeln, vermuthlich das betreffende Trioxyanthrachinon darstellend. Sie haben folgende Eigenschaften:

Löslich in Kalilauge mit indigoblauer Farbe.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen blauvioletten Niederschlag.

Alkoholisches Kupferacetat eine blaue Lösung.

Wir müssen die Charakterisirung dieses Körpers als Purpurin, (es scheint von allen bekannten verschieden zu sein) aufschieben, bis uns eine etwas grössere Menge davon zur Verfügung stehen wird. Der Schmelzprocess gab, wie dies bei Anwendung einer kleinen Menge Substanz und einer verhältnissmässig hohen Temperatur wohl natürlich ist, eine sehr geringe Ausbeute.

Wir haben vergebliche Versuche gemacht, das Metabenzbioxyanthrachinon und das Anthrarufin in etwas grösserer Menge aus der Oxybenzoësäure zu gewinnen; wir haben zu dem Zweck noch verschiedene andere wasserentziehende Mittel auf dieselbe einwirken lassen, sind aber schliesslich wieder zur Schwefelsäure zurückgekommen.

Vielleicht begegnen wir dem Anthrarufin einmal auf anderem Wege und in grösserer Menge, so dass wir sein Verhalten in der Kalischmelze und den dabei gebildeten Körper näher studiren können, seine interessanten Eigenschaften fordern wohl dazu auf.

Manchester, 23. Mai 1878.

---

296. P. Gukassianz: Ueber die Bildung des rohen Corallins.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die sehr umfassenden Untersuchungen über den Farbstoff, welchen Schmitt und Kolbe zuerst durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure darstellten, haben bisher den Verlauf der Reaction selbst noch nicht aufgeklärt, namentlich ist es unent-

schieden, welche Rolle die Oxalsäure bei der Bildung des Corallins spielt.

A. Baeyer (diese Ber. IV, 660) hat früher die Ansicht ausgesprochen, es sei die bei der Zersetzung der Oxalsäure frei werdende Kohlensäure, welche entweder mit zwei, oder mit vier Molekülen Phenol, unter Abspaltung von einem, resp. zwei Wassermolekülen, in Wechselwirkung trete, so dass die Bildung des Corallins nach folgender Reactionsgleichung verlaufe:

$$CO_2 + 4C_6H_6O = C_{25}H_{20}O_4 + 2H_2O$$
$$CO_2 + 2C_6H_6O = C_{10}H_{10}O_3 + H_2O.$$

Nach dieser Auffassung spielt das Kohlensäure-Anhydrid, wie Baeyer ausdrücklich hervorhebt, dieselbe Rolle gegenüber dem Phenol, wie das Phtalsäure-Anhydrid bei der Bildung des Phtaleins.

Kolbe (Journ. f. pr. Chem. 113, 204) hat in einer Anmerkung zu der Arbeit von H. Fresenius über Corallin das letztere als formilirtes Phenol aufgefasst, und er interpretirt die Bildung desselben durch eine einfache Addition des bei der Zersetzung der Oxalsäure nascirenden Kohlenoxyds zu 1 Mol. Phenol.

$$C_6H_5(OH) + CO = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(OH)\\ O\end{matrix}\right..$$

Diese Auffassung, dass es nur das Kohlenoxyd sei, welches bei der Corallinreaction eine Rolle spielt, theilen auch Dale und Schorlemmer (Ann. d. Chem. 166, 292), indem sie die Bildung ihres Aurins durch folgende Gleichung erklären:

$$3C_6H_6O + 2CO = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O.$$

Die Annahme, als sei nur das Kohlenoxyd bei der Reaction betheiligt, findet ihren Stützpunkt in den Angaben von H. Fresenius (Journ. f. pr. Ch. V, 193), nach welchen die bei der Reaction frei werdenden Gase zum grössten Theil aus Kohlensäure bestehen, und dieselbe Beobachtung theilt auch Erhart mit (Arch. f. Pharm. 211, 500). Am schlagendsten spricht aber für diese Auffassung die Beobachtung von Fresenius (a. a. O.), dass das rohe Corallin sich auch bilde, sobald die Oxalsäure durch Ameisensäure oder durch entwässertes gelbes Blutlaugensalz ersetzt werde.

Die nahen Beziehungen der Farbstoffe, welche sich bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure bilden, zu den Phtaleinen, machten es mir wahrscheinlich, dass weder das Kohlenoxyd, noch das Kohlendioxyd das Agens beider Reactionen sei, sondern, dass vielmehr die Oxalsäure als solche mit 2 Mol. Phenol unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in Wechselwirkung trete und sich zunächst der Körper $C_{14}H_{10}O_4$ bilde. Nach dieser Voraussetzung würde die Reaction denselben Verlauf nehmen, wie die Bil-

dung der Phtaleine sich vollzieht, indem die Oxalsäure in gleicher Weise hier functionirt, wie die Phtalsäure bei jenem Process.

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2C_6H_5(OH) = C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4OH\\CO.C_6H_4OH\end{cases} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix} + 2C_6H_5(OH) = \begin{matrix}CO.C_6H_4OH\\ \vdots\\ CO.C_6H_4OH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich auf Veranlassung von Prof. Schmitt diese Arbeit unternommen, und bin zu folgenden Resultaten gekommen.

Da die oben ausgesprochene Ansicht über den Verlauf der Corallinreaction haltlos wäre, wenn sich die Beobachtungen von H. Fresenius und auch die von Erhart bestätigen, dass nämlich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure fast nur Kohlensäure auftrete, so habe ich zunächst die bei dem Process frei werdenden Gase untersucht. Ich mischte in zwei Kölbchen je 6.5 Grm. Phenol, 2.89 Grm. Oxalsäure (krystallisirte) und 3.5 Grm. Schwefelsäure (es ist dies das Verhältniss von 3 Mol. Phenol zu 1 Mol. Oxalsäure).

Das eine Kölbchen wurde verbunden zunächst mit einem Trockenapparat, welcher mit Schwefelsäure gefüllt war, um die auftretenden Phenol- und Wasserdämpfe zu absorbiren, weiter mit zwei mit Natronkalk gefüllten Röhren, die zur Absorption der Kohlensäure dienen sollten; aus dem anderen Kölbchen, welches mit einer Gasleitungsröhre versehen war, um die auftretenden Gase über Natronlauge in einem graduirten Gefäss aufzufangen, trieb ich vor dem Erwärmen des Kolbeninhalts vermittelst Kohlensäure alle Luft aus. Um die zur Einleitung der Reaction nöthige Wärme zu erzielen, diente ein gemeinsames Oelbad, in welchem beide Kolben zu gleicher Zeit erhitzt wurden. Schon bei 100° begann die Gasentwickelung; die Temperatur wurde allmählig bis 140° gesteigert, und nach 12 Stunden hörte jede Gasentwickelung auf, selbst wenn das Oelbad auf 150° erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde durch den einen Kolben und dessen Röhrensystem Luft gesogen, während der Gasinhalt des anderen durch Kohlensäure verdrängt wurde. Die 2.89 Grm. Oxalsäure hätten bei der normalen Zerlegung durch Schwefelsäure 1.01 Grm. CO_2 und 0.638 Grm. CO liefern müssen. Die Natronkalkapparate hatten aber nur um 0.804 Grm. gewonnen, während die Menge des frei gewordenen Kohlenoxyds 442 cub. cent. gemessen bei 7.5° und 737 Mm. B betrug, welches Volumen 0.507 Grm. CO entspricht. Da zur Darstellung von 0.804 Gr. CO_2 2.3 Grm. krystallisirte Oxalsäure erforderlich sind und zur Gewinnung von 0.507 Grm. CO ebenfalls 2.31 Grm. Oxalsäure, so ist es klar, dass 2.3 Grm. Oxal-

säure sich der Reaction entzogen haben, und auf gewöhnliche Weise durch Schwefelsäure zerlegt wurden, während 0.59 Grm. Oxalsäure als solche in die Reaction eingetreten waren. Bei einem anderen Versuche, wo auf je 6.25 Grm. Phenol, 3.00 Grm. Oxalsäure angewendet wurden, betrug die Menge der frei gewordenen Kohlensäure 0.865 Grm., welches Gewicht 2.48 Grm. Oxalsäure entspricht, während die des freien Kohlenoxyds 476 Cc. war, gemessen bei 11° und 765 Mm. B gleich 0.533 Grm. Kohlenoxyd oder 2.53 Grm. Oxalsäure, es waren also diesmal 0.52 Grm. resp. 0.47 Grm. Oxalsäure mit Phenol direct in die Reaction eingetreten. Das aufgefangene Kohlenoxyd wurde jedesmal durch Absorption mit Cu_2Cl_2 auf seine Reinheit geprüft. Ich habe derartige Versuche öfter wiederholt und gewann stets dieselben Resultate; ferner habe ich festgestellt, dass eine vollständige Verwerthung der Oxalsäure, selbst bei einen sehr grossen Ueberschuss an Phenol nicht erzielt werden kann; stets wird der grösste Theil derselben direct in CO und CO_2 zersetzt.

Um Gewissheit darüber zu erlangen, ob die Gase in den verschiedenen Stadien des Processes aus gleichen Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehen, habe ich bei einem neuen Versuch, nach dem die Luft durch die zuerst auftretenden Gase aus dem Kölbchen, in dem die Reaction sich vollzog, verdrängt war 89.6 Cc. Gas, welches bei 120° frei wurde, dann 84.8 Cc. bei 130°, endlich 30 Cc. bei 150° über trocknem Quecksilber aufgefangen, und diese Gasmengen nach der kürzlich von Hrn. W. Hempel in dessen Habilitationsschrift beschriebenen Methode analysirt. Die Kohlensäure wurde durch Kalilauge absorbirt, und das Kohlenoxyd, nachdem der Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali entfernt war, durch Kupferchlorürlösung. In den 89.6 Cc. fand ich 43.4 Cc. CO_2 und 43.6 Cc. CO; in den 84.8 Cc. waren 41.4 Cc. CO_2 und 41.6 Cc. CO; endlich in den 30 Cc. Gas 14.6 CO_2 und 14.6 CO vorhanden, während sich in dem Kolben, worin die Reaction vor sich gegangen war, eine ansehnliche Menge Corallin gebildet hatte. Aus diesen Versuchen glaube ich den Schluss ziehen zu müssen, dass die bei der Corallinbildung frei werdenden Gase nur von der Zerlegung derjenigen Menge Oxalsäure herrühren, die nicht mit Phenol in Reaction tritt, während ein Theil der Oxalsäure als solche und nicht das nascirende Kohlenoxyd sich mit Phenol in Corallin umsetzt.

Diese Auffassung steht aber nicht mit der Thatsache in Uebereinstimmung, dass auch bei der Einwirkung von Ameisensäure oder Blutlaugensalz und Schwefelsäure auf Phenol ebenfalls Corallin entsteht, was H. Fresenius in seiner oben erwähnten Abhandlung angiebt. Ich habe deshalb diese Versuche genau nach der Vorschrift von H. Fresenius wiederholt, sie auch vielfach modificirt, und habe dabei folgende Resultate erzielt.

Lässt man in ein Gemisch von 3 Th. Phenol und 7 Th. Schwefelsäure, welches auf 130° erwärmt wird nach und nach Ameisensäure (vom sp. Gew. bei 19° 1.172) zutropfen, so findet auch nach 12 Stunden, wenn man die dunkelbraune Masse in Wasser giesst, keine Abscheidung eines Harzkuchens statt, sondern die Masse löst sich vollständig in Wasser, trotzdem dass während des Erhitzens eine lebhafte Kohlenoxydentwickelung zu beobachten war, neutralisirt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit schwach violett roth, ein Roth, welches mit dem des Corallins keine Aehnlichkeit hat. Erhitzt man dagegen 3 Th. Phenol mit 4 Th. Schwefelsäure auf 160—170° und lässt dann Ameisensäure zutropfen, so scheidet sich nach einer Einwirkung von 24—36 Stunden sobald die Masse in Wasser gegossen wird eine geringe Menge eines Harzes aus, welches nach längerem Kochen, um das freie Phenol zu entfernen, eine spröde, braune, durchaus nicht glänzende Masse darstellt. Ich habe mit diesem Harz nur qualitative Versuche angestellt, aber schon aus seinem Verhalten gegen Natronlauge und Ammoniak die volle Ueberzeugung gewonnen, dass es kein Corallin sein kann. Das Harz löst sich nur zum geringen Theil in Ammoniak auf und zwar mit röthlich violetter Farbe, dagegen erfolgt die Lösung in Natronlauge, wenn auch sehr schwierig und nur beim Kochen der Lauge, immerhin aber ganz vollständig, nur nicht mit der für das Corallin characteristischen rothen Farbe, sondern die Farbe sieht schmutzig gelbroth aus. Beim Neutralisiren dieser alkalischen Lösung fällt ein schmutzig violetter, flockiger Niederschlag aus, der erst bei Ueberschuss von Säure gelbroth wird.

Ich habe mich weiter vergeblich bemüht nach H. Fresenius, durch Einwirkung von entwässertem Blutlaugensalz auf Phenolsulfosäure bei einer Temperatur von 150—160° Corallin darzustellen, das Resultat war immer ein negatives. Da bei dieser Einwirkung nur das Kohlenoxyd die Bildung des Corallins veranlassen kann, so habe ich den Versuch, um die Bildung des Ferrosulfats zu vermeiden, in der Weise umgeändert, dass ich bei 160° auf Phenolsulfosäure 85procentige Blausäure tropfenweise einwirken liess. Nach 24 Stunden Einwirkung bildete der Kolbeninhalt eine tiefdunkle, zähe Flüssigkeit, die beim Eingiessen ins Wasser ganz geringe Menge eines Harzes abschied, welches sich, was mir besonders bemerkenswerth erscheint, ganz so verhielt, wie der in Ammoniak unlösliche Theil des Produktes, den ich bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Phenolsulfosäure erhielt.

Zur Bestätigung meiner Ansicht über den Verlauf der Corallinreaction habe ich mehrere Analysen von Corallin ausgeführt, die gut mit der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ stimmende Zahlen ergaben. Zum Zweck der Reinigung des rohen Corallins wurde dasselbe in verdünnter

heisser Schwefelsäure aufgelöst. Die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser in reiner Natronlauge gelöst, aus der Lösung das Corallin mit Salzsäure ausgefällt und hierauf so lange ausgewaschen bis es frei von Chlor und Schwefel war. Die im Exsiccator getrocknete Substanz verlor bei 100° nichts an ihrem Gewicht, bei 135° sinterte sie zu einer harzartigen Masse mit prachtvoll grünem Reflex zusammen, wiederum ohne dabei etwas an Gewicht zu verlieren. Von den vielen übereinstimmenden Analysen der im Exsiccator getrockneten Substanz, will ich nur folgende 2 erwähnen:

0.2465 Grm. Substanz lieferten	0.104 H_2O	= 4.69 pCt. H
	0.6265 CO_2	= 69.31 pCt. C
0.2905 - - -	0.123 H_2O	= 4.70 pCt. H
	0.738 CO_2	= 69.28 pCt. C

Die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ verlangt 69.42 pCt. C und 4.13 pCt. H. Erwähnen will ich noch, dass H. Fresenius bei der Analyse seines krystallisirten Corallins darin 69.1 pCt. Kohlenstoff fand, was mit meinen Angaben ziemlich gut stimmt, dagegen findet er den Wasserstoffgehalt etwas höher, als ich (5.35 pCt. H). Dagegen verlangt die bisher angenommene Formel für das Corallin $C_{20}H_{14}O_3$ 79.47 pCt. C und 4.64 pCt. H. Eine eingehendere Untersuchung des Corallins habe ich indessen unterlassen, da wir ja in Kürze wichtige Aufschlüsse über die Bestandtheile dieses Körpers von Zulkowsky (d. Ber. XI, 390) zu erwarten haben. Ich halte es aber trotzdem nicht für unwichtig, meine Beobachtungen über den Verlauf der Reaction selbst mitzutheilen.

Dresden, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

---

297. P. Gukassianz: Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Nach den Beobachtungen, welche ich über die Bildung des Corallins gemacht hatte, schien es mir von hohem Interesse festzustellen, in welcher Weise die Oxalsäure auf die Resorcinsulfosäure einwirken werde. Bei der bekannten Thatsache, dass die Resorcinphtaleine sich viel leichter bilden und auch viel beständiger sind, als die Phenolphtaleine, musste ich erwarten, dass die Bildung des Resorcin-Corallins einen viel glatteren Verlauf nehmen würde und zwar nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ \vdots \\ CO.OH \end{matrix} + 2C_6H_4(OH)_2 = \begin{matrix} CO\cdots C_6H_3(OH)_2 \\ \vdots \\ CO\cdots C_6H_3(OH)_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

(die Arbeit war schon im Gange, bevor Claus seine Publication über denselben Gegenstand machte) (d. Ber. X, 1305).

Ich erwärmte in einem Kolben 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. krystallisirte Oxalsäure mit der der angewendeten Oxalsäure gleichen Gewichtsmenge conc. Schwefelsäure auf 120°. Nach kurzer Zeit trat eine lebhafte Reaction ein, die Temperatur im Innern des Kolbens stieg auf 130°, die Masse bräunte sich, blähte sich auf und erstarrte nach 4—5 Stunden vollkommen. Um festzustellen, was für Gase bei der Reaction entweichen, wurden folgende Versuche angestellt, wobei die Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in derselben Weise vorgenommen wurde, wie ich sie bei der Corallinreaction beschrieben habe.

I. 2.0815 Grm. Resorcin und 1.3425 Grm. krystallisirte Oxalsäure wurden zu dem Versuch verwandt; es traten während der Reaction 0.053 Grm. freie Kohlensäure auf, welche aus 0.151 Grm. freie Kohlensäure auf, welche aus 0.151 Grm. Oxalsäure entstanden sein müssen. Es sind also 1.1915 Grm. Oxalsäure direct mit dem Resorcin in Reaction getreten.

II. Bei Anwendung von 2.2035 Grm. Oxalsäure auf 3.42 Grm. Resorcin, entwichen 0.1015 Grm. CO_2 entsprechend 0.288 Grm. Oxalsäure, also waren 1.9155 Grm. Oxalsäure in die Reaction eingetreten.

III. 3.455 Grm. Resorcin und 2.0665 Grm. Oxalsäure mit Schwefelsäure erhitzt lieferten 0.078 Grm. CO_2 entsprechend 0.221 Grm. Oxalsäure direct mit Resorcin verbunden.

Nach den 3 Bestimmungen ist das Verhältniss der direct in die Reaction eintretenden Oxalsäure zu der angewendeten Menge Resorcin fast ganz genau das von 1 Mol. Oxalsäure zu 2 Mol. Resorcin. Nimmt man aber genau auf 2 Mol. Resorcin 1 Mol. Oxalsäure, so werden demnach geringe Mengen Gas frei, indem beim Erwärmen stets etwas Resorcin in die oberen Theile des Kolbens sublimirt, welches dadurch ausser Reaction tritt. Dagegen bei Anwendung von einem kleinen Ueberschuss von Resorcin gelingt es bei vorsichtigem Erwärmen die Reaction so einzuleiten, dass gar kein Gas frei wird.

Folgende 2 Versuche dienten zur Feststellung der Menge des Kohlenoxyds, welche bei der Reaction frei auftritt.

I. 3.0945 Grm. Resorcin und 1.8405 Grm. Oxalsäure lieferten 67.8 Cc. CO bei 21° und 708.2 Grm. B = 0.07 Grm. CO, welche Menge 0.315 Grm. Oxalsäure entspricht. Bei der Reaction betheiligten sich also 1.5255 Grm. Oxalsäure.

II. Bei Anwendung von 2.941 Grm. Resorcin und 1.7792 Grm. Oxalsäure werden 43.3 Cc. CO 24° und 708.2 Grm. B = 0.045 Grm. CO frei, entsprechend 0.202 Grm. Oxalsäure. 1.5772 Grm. Oxalsäure sind also mit 2.941 Grm. Resorcin direct in Verbindung getreten. Auch bei diesen 2 Bestimmungen ist das Verhältniss von Resorcin zu der

nicht in CO und CO_2 zersetzten Menge Oxalsäure gleich 2 Molekülen zu 1 Molekül.

Nach der Reaction stellt der Kolbeninhalt eine dunkelbraune, feste Masse dar, die zur Reinigung zuerst so lange mit Wasser gekocht wurde, bis sie frei von Schwefel- und Sulfosäuren war. Dann wurde die Substanz in Kalilauge aufgelöst; die Lösung erfolgte mit dunkelbraunrother Farbe und zeigte nach starkem Verdünnen eine moosgrüne Fluorescenz. Beim Neutralisiren der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure schied sich ein braunrother, amorpher Niederschlag aus. Die Versuche, diese Substanz nach dem Reinigen und Trocknen durch verschiedene Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen, schlugen bis jetzt fehl, dabei wurde aber festgestellt, dass sich in heissem Alkohol nur ein Theil des Farbstoffes löste, während ein kleiner Theil dann ungelöst blieb; nach dem Abfiltriren stellte derselbe einen hellgelben, amorphen, am Filter haftenden Körper dar, der sich sehr leicht in Kalilauge löste und dabei eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigte, während der in Alkohol lösliche Theil des Farbstoffes nach dem Verjagen des Alkohols eine dunkelbraune Masse bildete, welche sich auch leicht in Kalilauge löste, aber nicht mit gelbrother sondern mit brauner Farbe und ohne dabei im geringsten zu fluoresciren.

Bei der Analyse der beiden gereinigten Farbstoffe, ergab sich, dass diese Körper dieselbe Zusammensetzung haben. Die Resultate der Analysen bestätigen aber nicht die oben angegebene Formel $C_{14}H_{10}O_6$, sondern sie stimmen sehr gut mit der Zusammensetzung

$$C_{14}H_8O_5 = \begin{matrix} CO - C_6H_3OH \\ \vdots \qquad\qquad >O \\ CO - C_6H_3OH \end{matrix};$$

so dass also anstatt des erwarteten Körpers sich ein Anhydrid desselben bildet. Von den vielen gut übereinstimmenden Analysen, die ich ausgeführt habe, sollen nur folgende als Beleg dienen:

A) Analysen des in Alkohol unlöslichen Theils der Substanz:

1) 0.341 Substanz liefern $\begin{cases} 0.099\ H_2O = 3.22 \text{ pCt. H} \\ 0.8165\ CO_2 = 65.33 \text{ pCt. C} \end{cases}$

2) 0.281 - - $\begin{cases} 0.085\ H_2O = 3.35 \text{ pCt. H} \\ 0.6725\ CO_2 = 65.3 \text{ pCt. C.} \end{cases}$

B) Analysen des in Alkohol löslichen Theils:

1) 0.3493 Substanz liefern $\begin{cases} 0.1115\ H_2O = 3.5 \text{ pCt. H} \\ 0.8405\ CO_2 = 65.62 \text{ pCt. C} \end{cases}$

2) 0.3372 - - $\begin{cases} 0.101\ H_2O = 3.33 \text{ pCt. H} \\ 0.814\ CO_2 = 65.77 \text{ pCt. C.} \end{cases}$

Die Formel $C_{14}H_8O_5$ verlangt 65.62 pCt. C und 3.12 pCt. H.

Beide Körper zeichnen sich durch ihre Hygroskopicität aus, so dass sie erst bei 130—135° vollständig wasserfrei zu erhalten waren; beide liefern auch charakteristische Brom- und Nitroderivate mit deren Untersuchung ich bis zur Stunde noch nicht zum Abschluss gelangt bin. Bemerken will ich noch, dass die Farbstoffe auch entstehen, wenn man als wasserentziehendes Agens Glycerin oder Phosphorpentoxyd anstatt Schwefelsäure anwendet.

Dresden, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

---

298. C. Fahlberg und M. W. Iles: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefel.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Schwefel mit einem Alkali geschmolzen, so entsteht nach älteren Angaben [1]) nur die Verbindung des Schwefelmetalls, während nach neueren Angaben [2]) bei dieser Reaction unterschwefligsaures Salz und Schwefelalkali gebildet wird.

Unsere Erfahrungen, die wir im hiesigen Laboratorium sammelten, zeigten, dass wenn ein Ueberschuss an Alkali zugegen, das hinreichend geschmolzen wurde, der Schwefel sich vollständig in schwefligsaures Salz und nicht in unterschwefligsaures Salz und Schwefelalkali umsetzt. War der Ueberschuss an Alkali grösser als die Bildung des schwefligsauren Salzes erforderte, so wurde ein Gemisch von schwefligsaurem und schwefelsaurem Salz beobachtet.

Niedere Oxydationsstufen des Schwefels und Schwefelalkali konnten aus dem Grunde nicht anwesend gewesen sein, da die Schmelze nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure weder Schwefel nach längerem Stehen ausschied, noch Schwefelwasserstoff ausgab.

Aus dieser interessanten Thatsache durften wir schliessen, unter Anwendung eines das schwefligsaure Salz vollständig oxydirenden Mittels schwefelsaures Salz als Endreaction zu erhalten, was sich auch bei Anwendung von Brom in der That bestätigte. Es wurde hierzu Brom gewählt, weil es Chlor gegenüber viele Vorzüge besitzt: es ist leicht im flüssigen Zustande käuflich zu beziehen, seine wässerige Auflösung enthält annähernd 3 pCt. Brom, während Chlor erst Apparate zu seiner

---

[1]) Berzelius, Jahres-Ber. Jahrg. 5, S. 94; Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie Bd. I, S. 502.

[2]) O. Döpping, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 174; F. Kessler, daselbst Bd. LXVIII, S. 231; C. F. Capaun, Journ. f. pract. Chem. Bd. XXI, S. 310; H. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 95; H. Fleck, Jahr.-Ber. d. Chem. Jahrg. 1862, S. 664; Deutsche Industrie-Zeitung 1862, No. 42; Dingl. pol. Journ. CLXVI, S. 358; Graham-Otto's Lehrbuch der Chem. Bd. I, S. 587.

Herstellung erfordert und da es als Gas in die Flüssigkeit tritt, lange Zeit eingeleitet zu werden braucht, ehe es die Arbeit für die äquivalente Menge von Brom verrichtet; ferner werden die bromsauren Salze leicht schon in verdünnten Lösungen durch Salzsäure in freies Brom und freien Sauerstoff zersetzt, was bei den chlorsauren Salzen durch Salzsäure erst unter Verdampfung zur Trockne geschehen würde.

Die meisten der bisher bekannten Vorschläge, um Schwefel quantitativ zu bestimmen, gründeten sich darauf, den Schwefel mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen zu oxydiren, was durch Schmelzung geschah — eine Operation, die sehr heftig auf den Schwefel wirkt und dann Gelegenheit zu Verlusten giebt. Auch wird bei Anwendung von salpetersauren Salzen aus bekannten Gründen ein zu hohes Resultat erzielt. Die Methode von Beudant, Daguin und Rivot [1]) wird aus dem Grunde nicht angewendet, weil sie den Schwefel vor der Behandlung mit Chlor nicht in schweflige Säure oxydirt — es entstehen Schwefelalkali und unterschwefligsaures Salz, die nach Zusatz von Brom oder Chlor in Schwefel und schwefelsaures Salz zerfallen, wobei ersterer der Oxydation sich entzieht. Andere Vorschläge, die in neuerer Zeit aufkamen und worüber die Meinungen der Neuheit wegen noch getheilt sein werden, erforderten zu complicirte Apparate, sie für den allgemeinen Gebrauch zugänglich zu machen. Der Mangel an Einfachheit schützt in der Regel nur selten die Operation vor Verlusten — macht folglich die beste Methode in der Hand des geübten Chemikers ungenau und unsicher.

Wir haben aus diesem Grunde uns eingehend mit der noch offenen Frage beschäftigt und versucht, die Eingangs angeführte Reaction unserer Bestimmungsweise zu Grunde zu legen. Organische Schwefelverbindungen wurden zunächst in der Weise behandelt, dass eine Menge von 0.1—0.5 Gr. mit 25—50 Gr. reinem Aetzkali in einem Silbertiegel geschmolzen wurden, bis jede Gasentwickelung aufhörte und die Schmelze in ruhigen Fluss gerieth; nach dem Erkalten löste sich die Masse (ohne Zurücklassung von Kohle oder Theilen von organischen, unzersetzt gebliebenen Verbindungen) in Wasser zu einer farblosen Lösung, die hierauf mit 75—100 Cc. Bromwasser versetzt wurde. Die Lösung blieb klar und durchsichtig — ein Zeichen, dass weder unterschwefligsaures Salz noch Schwefelkali zugegen war. Chlorwasserstoffsäure wurde jetzt bis zur sauren Reaction zugesetzt, wobei freies Brom und freier Sauerstoff auftreten, die durch Erhitzen ausgetrieben wurden, bis die Flüssigkeit farblos erschien. Die gebildete Schwefelsäure wurde mittelst Chlorbarium gefällt.

Nachdem diese Reaction bei einer Anzahl von organischen Verbindungen sich glatt, ohne Verlust an Schwefel und zu unserer Zu-

[1]) Compt. rend. 87, p. 835; Journ. f. pract. Chem. 61, S. 185.

friedenheit vollzog, wobei es gleichzeitig sich herausstellte, in welcher Form der Schwefel zugegen, versuchten wir freien Schwefel und Schwefelmetalle nach derselben Methode zu oxydiren.

Die Schmelze von Schwefel oder Schwefelmetall mit Kali lieferte immer ohne Verlust schwefligsaures Salz, welches durch Brom und Chlorwasserstoffsäure oxydirt, in Schwefelsäure übergeführt und durch Chlorbarium schliesslich quantitativ gefällt und bestimmt werden konnte. In Fällen, wo Metalloxyde nach der Schmelzung sich unlöslich abscheiden sollten, hat man diese abzufiltriren, bevor Brom und Chlorwasserstoffsäure zur Oxydation zugesetzt werden. Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzink u. s. w. liefern alle eine lösliche Schmelze, wohingegen bei Schwefeleisen und Schwefelkupfer, Eisen und Kupfer in Form von Oxyden zurückbleiben, während nach der Oxydation die volle Menge der Schwefelsäure aus der Lösung gefällt werden kann.

Wir finden, dass selbst in Silicaten, die Schwefelkies enthielten, diese Methode genaue Schwefelbestimmungen gab. Man hat in allen Fällen nur darauf zu achten, dass die Schmelzung nach Vorschrift ausgeführt wird und dass auf 0.1 Gr. Schwefel in der gegebenen Substanz nicht unter 25 Gr. Aetzkali zur Anwendung kommt.

Die Schmelzung ist beendet, sobald die Schmelze ins ruhige Fliessen kommt (was in 15—20 Minuten erreicht werden kann) oder bis sich Dämpfe von Alkali in den oberen Theilen des Silbertiegels zu verdichten anfangen. Der Silbertiegel soll nach dem Gebrauch eine reine Oberfläche zeigen; nur in Fällen, wo nicht genügend Alkali angewendet ist oder nicht hinreichend geschmolzen wurde, bekommt die Oberfläche ein dunkles Aussehen. In solchen Fällen kann man sich durch Zusatz von Alkali und wiederholtes Schmelzen helfen. Sollte nach Zusatz von Brom und Chlorwasserstoffsäure die Lösung sich durch ausgeschiedenen Schwefel trüben, so ist jedesmal nicht genügend Aetzkali zur Anwendung gekommen.

Wäre in einer flüchtigen Schwefelverbindung der Schwefel zu bestimmen, so ist dieser vor der Schmelzung erst in zugeschmolzenen Röhren bei 120° C. an Aetzkali zu binden, was sehr leicht in Kugelröhrchen geschehen kann. Ist die flüchtige Schwefelverbindung auf diese Weise an concentrirte Kalilauge gebunden, so wird der Röhreninhalt vorsichtig entleert, das Wasser zunächst durch gelindes Erwärmen vertrieben und hierauf geschmolzen. Im Uebrigen verfährt man genau so, wie bei den nicht flüchtigen Schwefelverbindungen angegeben. Wir haben eine Anzahl von Bestimmungen nach dieser Weise ausgeführt, wovon wir einige hier als Beleganalysen anführen wollen[1]).

[1]) Die Schwefelbestimmungen 1, 2, 3, 4 stammen aus den Amiden und Säuren, die kürzlich eingehend von Iles und Remsen (diese Berichte) besprochen sind.

1) Parasulfamintoluylsäure von der Formel

$C_6H_3 . CH_3 . SO_2 . NH_2 . COOH.$

a. 0.2847 Gr. Substanz gaben 0.3082 Gr. $BaSO_4$ = 14.86 pCt. S.
b. 0.2310 - - - 0.2520 - - = 14.98 - S.

Die Formel verlangt 14.88 pCt. S.

2) Saures Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure von der Formel

$C_6H_3 . SO_2NH_2 . COOH . COOK + 2H_2O.$

0.340 Gr. Substanz gaben 0.2427 Gr. $BaSO_4$ = 9.78 pCt. S.

Die Formel verlangt 10.00 pCt. S.

3) Xylolsulfamid von der Formel

$C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . SO_2NH_2.$

0.265 Gr. Substanz gaben 0.3325 Gr. $BaSO_4$ = 17.22 pCt. S.

Die Formel verlangt 17.30 pCt. S.

4) Xylolsulfamid von der Formel

$C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . SO_2NH_2$ (isomer mit 3).

0.209 Gr. Substanz gaben 0.2625 Gr. $BaSO_4$ = 17.24 pCt. S.

Die Formel verlangt 17.30 pCt. S.

5) Neutrales Kaliumsalz von Sulfonitrobenzoësäure (wasserfrei) dargestellt von E. Hart.

0.3122 Gr. Substanz gaben 0.2125 Gr. $BaSO_4$ = 9.35 pCt. S.

Die Formel $C_6H_3 . SO_2OK . COOK . NO_2$ verlangt 9.45 pCt. S.

6) Horn von einem Hornspatel.

0.2719 Gr. Substanz gaben 0.0797 Gr. $BaSO_4$ = 4.02 pCt. S.

7) Zinkblende.

a. 1.3207 Gr. Substanz gaben 3.094 Gr. $BaSO_4$ = 32.17 pCt. S.
b. 0.3447 - - - 0.812 - - = 32.35 - S.

Die Analyse von derselben Blende, ausgeführt von Hrn. P. H. Broun gab bei der Oxydation mit Salpetersäure = 32.14 pCt. S.

8) Commercieller Schwefel.

a. 0.1547 Gr. Substanz gaben 1.1044 Gr. $BaSO_4$ = 98.04 pCt. S.
b. 0.1466 - - - 1.0494 - - = 98.31 - S.

9) Künstlich dargestelltes „Schwefeleisen" für Laboratorium-Zwecke.

a. 0.322 Gr. Substanz gaben 0.6561 Gr. $BaSO_4$ = 27.91 pCt. S.
b. 0.4382 - - - 0.8861 - - = 27.76 - S.

10) Neue Knochenkohle.

a. 3.046 Gr. Substanz gaben 0.0633 Gr. $BaSO_4$ = 0.284 pCt. S.
b. 2.990 - - - 0.0608 - - = 0.279 - S.

Diese Bestimmung wurde von Hrn. John H. Tucker ausgeführt.

Baltimore, 30. April 1878.

299. O. Miller: Ueber den neutralen Aethyläther der gewöhnlichen Nitrophtalsäure und die Oxyphtalsäure des Hrn. A. Baeyer.

(Eingegangen am 28. Mai.)

In meiner, die isomeren Nitrophtalsäuren betreffenden Abhandlung,[1]) habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die von Hrn. Baeyer beschriebenen Amidophtalsäureäther und Oxyphtalsäure, nicht der gewöhnlichen, sondern der von mir entdeckten Isonitrophtalsäure correspondirend zu betrachten sind. Zu dieser Annahme führte mich das verschiedene Verhalten der beiden Nitrosäuren bei der Aetherifikation in alkoholischer Lösung durch Salzsäure und zum Theil auch die Kristallisationsfähigkeit des von Hrn. Baeyer[2]) auf diese Art erhaltenen Aethyläthers der gewöhnlichen Nitrophtalsäure, welche Eigenschaft ich dem Aether der Isosäure zugeschrieben habe, während ersterer von mir als ein nicht krystallisirendes Oel erhalten wurde. Weitere Untersuchungen haben mich nun belehrt, dass durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der gewöhnlichen Nitrophtalsäure, bei den von mir eingehaltenen Bedingungen, kein reiner Aethyläther dieser Säure zu erzielen ist, da, wohl zur Folge der langdauernden Einwirkung von Salzsäure, ein Theil der Nitrosäure zu Phtalsäure reducirt wird, und somit der in Sodalösung unlösliche Theil des auf diese Art gebildeten Aethers, neben Nitrophtalsäureäther, Phtalsäureäther enthält. Der reine neutrale Aethyläther der gewöhnlichen Nitrophtalsäure lässt sich aber sehr leicht aus dem Silbersalze dieser Säure durch Einwirkung von Jodäthyl im Wasserbade gewinnen und stellt, auf diese Art gewonnen, einen farblosen, krystallinischen, bei 43° schmelzenden Körper dar. — Nach dieser Berichtigung meiner früheren Angabe über diesen Aether, erlaube ich mir nun den Zusammenhang der Oxyphtalsäure des Hrn. Baeyer mit der Isonitrophtalsäure zu beleuchten. Die zu der betreffenden Oxysäure führende Nitrosäure bereitet Hr. Baeyer[3]) nach der von Faust[4]) gegebenen, sehr flüchtig beschriebenen Vorschrift, nach der man bekanntlich die Phtalsäure mit Salpeter-Schwefelsäure 24 Stunden lang dirigirt. Darauf fällt er die Nitrosäure mit wenig Wasser und führt sie, nach Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser, ohne weitere Reinigung, nach der bekannten Art mit Salzsäure in den Aethyläther über. Der durch Wasser gefällte Aether wird alsdann durch Sodalösung von dem gleichzeitig entstandenen sauren Aether befreit, alsdann in den Amidoäther überführt und dieser durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wobei, eingedenk der von mir damals ange-

[1]) Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. T. X.; auch diese Berichte XI, 962.
[2]) Diese Berichte X, 125.
[3]) Ebendaselbst X, 1088.
[4]) Annal. d. Chem. B. 160, 56.

kündigten isomeren Nitrophtalsäure, bemerkt wird „dass die zweite Modification der Nitrophtalsäure, wenn sie auch in dem angewendeten Rohmateriale vorkommen sollte, doch aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Umkrystallisiren des Amidophtalsäureäthers entfernt worden ist.“ Aus dem so gereinigten Amidoäther wurde die betreffende Oxysäure erhalten. In meiner oben citirten Abhandlung habe ich nun nachgewiesen, dass die Phtalsäure bei gewöhnlicher Temperatur von dem Säuregemisch nicht angegriffen wird und man also durch blosses „Digeriren“, wie Faust angiebt, nicht zu der Nitrophtalsäure gelangt; berücksichtigt man aber beim Nitriren die von mir erwähnte Bedingung (Erwärmen im Wasserbade), die wohl auch von Hrn. Baeyer bei der Bereitung der Nitrophtalsäure eingehalten wurde, so bilden sich stets 2 isomere Nitrophtalsäuren und zwar, so weit es die von mir angewandte, noch zu verbessernde Trennungsmethode zu ermitteln erlaubte, in fast gleichen Mengen. Wird nun das Nitroprodukt mit wenig Wasser (z. B. 1 Vol.) ausgeschieden, so erhält man, wie ich gleichfalls nachgewiesen habe, beide Nitrosäuren im Niederschlage und überführt man das Ausgeschiedene nach Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser in den Aethyläther, so resultirt ein Aether, bestehend aus dem neutralen Aether der Isonitrosäure, einer kleinen Menge des gleichen Aethers der gewöhnlichen Nitrophtalsäure, während der grösste Theil der Letzteren (gegen 84 pCt.) in den sauren Aether übergeführt wird. Entfernt man nun den sauren Aether durch Sodalösung, so kommt man zu dem von Hrn. Baeyer bei der Oxyphtalsäurebereitung benutzten Aether, der somit hauptsächlich aus dem Aether der Isonitrophtalsäure bestand. Wird alsdann der aus diesem Aether erhaltene Amidophtalsäureäther durch Umkrystallisiren gereinigt, so wird dadurch wohl eine zweite Modification des Amidoäthers beseitigt, aber man entfernt dabei, wie nach dem Vorgehenden leicht einzusehen ist, gerade die von Hrn. Baeyer befürwortete Modification und kommt also zu dem reinen Isoamidophtalsäureäther und durch diesen zu der Isooxyphtalsäure. Ich habe es auch nicht unterlassen, den directen Beweis für die Richtigkeit meiner Meinung durch die Ueberführung des Isonitrophtalsäureäthers in die Oxyphtalsäure des Hrn. Baeyer zu liefern, unter Einhaltung der von diesem Forscher für diese Ueberführung benutzten vortrefflichen Methoden. Um grössere Wiederholungen zu vermeiden, glaube ich aus meiner diesen Gegenstand betreffenden Untersuchung nur Folgendes mittheilen zu müssen. Der bei 32° schmelzende Isonitrophtalsäureäther lieferte bei der Reduction einen bei 95° schmelzenden, aus Alkohol in grossen, kurzen Prismen krystallisirenden Amidophtalsäureäther. Durch Behandlung mit KNO_2 in schwefelsaurer Lösung wird der Amidoäther in einen gelbgefärbten, nicht krystallisirenden, in Kalilauge ohne Zersetzung löslichen Oxyphtalsäureäther übergeführt. Die

diesem Aether zu Grunde liegende Oxyphtalsäure, durch das unlösliche Bleisalz gereinigt, krystallisirt aus Aether in schmutzig gefärbten, mikroskopischen Tafeln; durch das bei 165—166° schmelzende, in federförmig vereinigten Nadeln sublimirende Anhydrid gereinigt, krystallisirt sie aus wässriger Lösung in zu Rosetten vereinigten Spiessen und hat den Schmelzpunkt, unter Anhydridbildung, bei 180°. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Die von mir erhaltenen Resultate sind in vollkommenster Uebereinstimmung mit den von Hrn. Baeyer gemachten Angaben über den Amidoäther[1]) und die Oxysäure, (ausgenommen den Schmelzpunkt des Amodiäthers der in der citirten Abhandlung nicht enthalten ist), und ich glaube somit bewiesen zu haben, dass die von diesem Gelehrten in den angeführten Abhandlungen beschriebenen Phtalsäurederivate nicht der gewöhnlichen Nitrophtalsäure-Reihe, sondern der Isonitrophtalsäure-Reihe angehören. — Ueber die der ersten Reihe angehörigen Amido- und Oxyderivate hoffe ich in kürzester Zeit berichten zu können.

Moskau, Univ.-Labor., 12./24. Mai.

---

300. H. Precht: Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther.

[Mittheilung a. d. chemischen Laborat. des Hrn. Prof. Kraut zu Hannover.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Ueber den Acetessigäther sind unter den Chemikern Vorstellungen verbreitet, welche in der Formel

$$CH_3 . CO . CH_3 . CO . O . C_2H_5$$

ihren Ausdruck finden. Nur Geuther,[2]) der Entdecker dieser Verbindung, betrachtete sie als Säure und nannte sie Aethylendimethylencarbonsäure oder Aethyldiacetsäure. Im Sinne dieser Anschauung fortgesetzte Untersuchungen führten ihn zur Darstellung von äthyldiacetsauren Salzen und Aethern (Estern), namentlich zur Darstellung des äthyldiacetsauren Aethyl- und Methylesters. Ferner erhielt Geuther durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigen Ammoniak auf Aethyldiacetsäure-Aethyläther zwei Amide von den Formeln $C_8NH_{15}O_2$ und $C_6NH_{11}O_2$. Das Erste, Geuther's Aethylendimethylencarbon-Aethylenammoniak, bildet weisse, in Wasser unlösliche Krystalle, welche bei 59.5° schmelzen und bei 53° erstarren. Das zweite Amid, Geuther's Aethylendimethylencarbon-Ammoniak, wird aus Weingeist und Aether in bei 90° schmelzenden Krystallen erhalten, welche sich durch Auflöslichkeit in Wasser von dem ersten

---

[1]) Diese Berichte X, 125.

[2]) Archiv der Pharmacie 125, 29 und 201; J. B. 1875, 802.

Amid unterscheiden. Die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf den Acetessigäther selbst hat Geuther nicht untersucht, obwohl auch diese Anhaltspunkte über die Constitution des Acetessigäthers versprechen.

Ich habe 1876 in Gemeinschaft mit Prof. Oppenheim im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin nachgewiesen, dass Anilin aus Acetessigäther Diphenylharnstoff [1]) erzeugt und bereits damals einige Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks angestellt. Gasförmiges, wässeriges und alkoholisches Ammoniak bildete bei gewöhnlicher Temperatur aus Acetessigäther nicht, wie anfangs erwartet wurde, Harnstoff, sondern ein flüssiges Produkt, welches bei der Destillation etwa zur Hälfte gegen 200 — 210° überging, der Rest blieb als zähe, fadenziehende, syrupartige Masse zurück, die nach einigen Wochen krystallinisch wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Auflösen in Alkalien und Fällen mit Säuren wurde eine gut krystallisirbare, stickstoffhaltige Säure erhalten, die indess, da sie durch tief eingreifende Zersetzung entstanden ist, bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Bei Wiederaufnahme dieser Versuche in Hannover, wurde durch lange Röhren mit Aetzkalk und Kalihydrat vollkommen getrocknetes Ammoniak in Acetessigäther geleitet, und dabei mit Eis gekühlt, weil während der Absorption Wärmeentwickelung stattfand. 100 Gr. Acetessigäther nahmen 16.4 Gr. oder nahezu 1 Molekül Ammoniak auf (Rechn. 14.16). Schon während des Einleitens von Ammoniak begann die Ausscheidung von Krystallen, nach beendigter Absorption erstarrte das Produkte zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge getrennt werden konnte. Die so dargestellten Krystalle zeigten bei verschiedenen Darstellungen keinen constanten Schmelzpunkt. Ein Mal schmolzen sie bei 37°, meistens bei niedrigerer Temperatur. Die durch Einschmelzen erhaltene Flüssigkeit liess bei 15—17° langsam bis zu 3 Cm. lange Krystalle anschiessen, und erstarrte erst bei 5—10° vollständig. Durch Abgiessen des zu Anfang flüssig bleibenden Antheils gelang es Krystalle von 25—28° Schmelzpunkt zu erhalten, welche bereits beim Berühren mit den Fingern zerfliessen. Es sind nach den Beobachtungen des Hrn. Prof. Ulrich kurze, dicke, monokline Prismen, an denen vorzugsweise die Flächen $-P$, $0P$, $\infty P\grave{n}$, mitunter auch $\infty P\grave{\infty}$ entwickelt sind. Untergeordnet treten noch $\infty P\bar{\infty}$, ∞P, $P\grave{\infty}$, $-P\grave{\infty}$ auf. Winkelmessungen waren wegen raschen Zerfliessens nicht möglich. In Alkohol und Aether lösen sich die Krystalle nach jedem Verhältniss, Wasser löst sie nicht, aber ver-

[1]) Precht, Ueber Derivate des Acetessigäthers und der Dehydracetsäure, Hannover 1877.

wandelt sie bei gewöhnlicher Temperatur in eine in Wasser untersinkende, farblose Flüssigkeit, welche bei 2—4° erstarrt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.3065 Gr. gaben 0.6245 Gr. CO_2 = 55.57 C
und 0.2360 Gr. H_2O = 8.55 H.

II. 0.3335 Gr. gaben 0.6820 Gr. CO_2 = 55.77 C
und 0.2602 Gr. H_2O = 8.66 H.

I. 0.7684 Gr. wurden durch Kochen mit Barytwasser zerlegt. Das entweichende Ammoniak neutralisirte 12.5 CC. einer Schwefelsäure, von der 10 CC. 0.1908 Gr. SO_3 enthielten. Demnach gefunden 10.86 N.

II. 1.0938 Gr. mit 20 CC. derselben titrirten Schwefelsäure 2 Minuten gekocht, neutralisirten 17.55 CC. entsprechend 10.71 N.

III. 1.1400 Gr. mit derselben Schwefelsäure 3 Minuten gekocht, neutralisirten 18.5 CC.. = 10.84 N.

	Berechnet		Gefunden		
C_6	72	55.81	55.57	55.77	—
H_{11}	11	8.53	7.55	8.66	—
O_2	32	24.81	—	—	—
N	14	10.85	10.86	10.71	10.84
$C_6NH_{11}O_2$	129	100.00.			

Die Analyse ergiebt, dass diese Verbindung, welche vorläufig Amid des Acetessigäthers genannt werden mag durch Abspaltung von Wasser aus dem Acetessigäther nach folgender Gleichung

$$C_6H_{10}O_3 + H_3N = C_6NH_{11}O_2 + H_2O$$

entstanden ist, während der normalen Umsetzung entsprechend Alkohol gebildet werden sollte. Auch bei der Darstellung zeigt sich die Bildung von Wasser, welches das flüssige Amid als wässerige Schicht überdeckt.

Wie man sieht, hat dieses Amid die Zusammensetzung des von Geuther dargestellten Aethylendimethylencarbon-Ammoniaks. Beide Körper sind jedoch sehr verschieden, namentlich ist, wie bereits erwähnt, Geuther's Amid löslich in Wasser, sublimirbar und hat einen um 63° höher liegenden Schmelzpunkt; das Amid des Acetessigäthers ist dagegen in Wasser unlöslich und durch Erhitzen zerlegbar.

Ich enthalte mich hier an dieser Stelle jeder theoretischen Bemerkung, weil zur vollständigen Aufklärung noch weitere Versuche erforderlich sind, welche in Hannover unter Leitung des Hrn. Prof. Kraut angestellt werden.

Neu-Stassfurt, Kali- und Steinsalzbergwerk, 25. Mai 1878.

301. Henry E. Roscoe: Ueber das specifische Gewicht der Dämpfe der Chloride des Thalliums und Bleis.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die praktischen Schwierigkeiten, mit welchen die Ermittelung des specifischen Gewichtes von Dämpfen bei hoher Temperatur verknüpft ist, sind so gross, dass trotz des Interesses, den der Gegenstand erwecken muss, unsere Kenntnisse in dieser Richtung seit den Untersuchungen von Deville und Troost nur um Weniges bereichert worden sind.

Die Versuche, deren erste Resultate diese Mittheilung enthält, wurden mit der Absicht angestellt, das Verfahren so zu vereinfachen, dass man im Stande sei, die Dampfdichte von Körpern, die einen hohen Siedepunkt besitzen, mit einer für die Controle ihrer Molekulargewichte ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen.

Das Verfahren besteht darin, die zu untersuchende Substanz in Ballons aus glasirtem Porzellan mit langem Hals und von bekanntem Inhalt, welche in eine zur hellen Rothgluth erhitzte Muffel gebracht werden, zu verdampfen. Die Temperatur des Ballons wird durch schwere, gleichzeitig in der Muffel erhitzte Platingewichte calorimetrisch bestimmt und das Resultat durch gleichzeitige Einführung eines zweiten Ballons, der Quecksilber enthält, berichtigt.

Die Porzellanballons, die etwa 300 Cc. Inhalt haben und 3 bis 9 Gr. Substanz empfangen, werden durch Stöpsel aus gebranntem Thon lose verschlossen und dann nach und nach in die Muffel eingeführt. In derselben verbleiben sie, bis keine Dämpfe mehr entweichen und die Temperatur constant geworden ist. Die Ballons werden nun rasch aus der Muffel genommen und die Temperatur wie schon angegeben, festgestellt. Der im Ballon gebliebene Rückstand wird dann genau analysirt.

Die folgenden Bestimmungen bezeugen die Zuverlässigkeit des Verfahrens:

		Calorimetrisch bestimmte Temperatur	Spec. Gew. des Quecksilberdampfes
Versuch	I	1019°	6.92
-	II	894	6.75
-	III	815	6.91
-	VI	972	5.77
-	V	1047	7.05

Das berechnete specifische Gewicht (Hg = 198.8) ist 6.728

Bevor man zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Thalliumchloriddampf schritt, wurde festgestellt, dass diese Verbindung beim Verdampfen in der Rothglühhitze kein freies Chlor abgiebt und das Sublimat Thallium und Chlor im Atomverhältniss enthält. Bei

jedem Versuch wurde die Gesammtmenge des Thalliums und Chlors im Rückstand bestimmt und das specifische Gewicht des Dampfes daraus berechnet.

	Calorimetrisch bestimmte Temperatur	Spec. Gew. des Dampfes vom Thalliumchlorid
Versuch I	859°	8.15
- II	828	8.28
- III	1015	8.06
- IV	849	7.43
- V	1026	8.75
- VI	852	8.60
- VII	837	7.84.

Aus der Annahme, dass das Molekulargewicht von Thalliumchlorid 238.07 und seine Formel Tl Cl ist, berechnet sich das spec. Gewicht seines Dampfes auf 8.49.

Vier Bestimmungen des spec. Gewichtes von Quecksilberdampf, welche gleichzeitig mit vier der oben genannten Versuche ausgeführt wurden, ergaben im Mittel die Zahl 6.0 statt 6.728. Das spec. Gewicht des Dampfes von Bleichlorid wurde auf ähnliche Weise bestimmt; die zur völligen Verdampfung dieser Verbindung nöthige Temperatur ist aber viel höher als der Verflüchtigungspunkt des Thalliumchlorids.

Der in den Ballon hinterbliebene Rückstand war in heissem Wasser vollständig löslich und enthielt Blei und Chlor in dem Verhältniss von 1 Atom des ersteren auf 2.08 des letzteren.

	Calorimetrisch bestimmte Temperatur	Spec. Gew. des Dampfes von Bleichlorid
Versuch I	1046°	9.12
- II	1089	9.72
- III	1077	9.51
- IV	1070	9.64

Das spec. Gewicht, das sich nach der Formel $Pb\,Cl_2 = 277.14$ berechnet, ist 9.62.

Manchester, Ende Mai 1873.

---

302. R. S. Dale u. C. Schorlemmer: Ueber Isodulcit.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die letzte Veröffentlichung von Liebermann und Hörmann veranlasst uns zur folgenden, kurzen Mittheilung.

Seit einiger Zeit haben wir eine neue Untersuchung des Quercitrins und seiner Spaltungsprodukte angefangen und uns zunächst mit dem Isodulcit beschäftigt. Wenn man denselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so verwandelt sich, auch bei einem grossen

Ueberschuss der Säure und Zusatz von Phosphor, der grössere Theil in eine theerartige Masse. Zugleich destillirt eine schwere, jodhaltige Flüssigkeit über, welche aber ein derartiges Gemenge ist, dass es uns, trotz aller Mühe, nicht gelang, irgend einen bestimmten Körper daraus abzuscheiden. Salzsäure liefert ebenfalls theerartige Produkte.

Die weitere Untersuchung werden wir jetzt natürlich nur nach Verständigung mit Liebermann fortsetzen.

---

303. A. Goldschmidt: Ueber Aethylidenimid-Silbernitrat.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die gemeinschaftlich mit demselben begonnene Untersuchung des Aethylidenimid-Silbernitrats etwas weiter fortgesetzt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Aendert man die früher angegebene Darstellungsweise derart ab, dass man zu der alkoholischen Lösung von 1 Vol. Aldehyd ein halbes Vol. Ammoniak setzt und die Silbernitratlösung ohne Erschütterung des Gefässes hinzufügt, so scheidet sich die Verbindung langsam in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute entspricht genau der angewendeten Menge Silbernitrat. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper mit dem früher beschriebenen Aethylidenimid-Silbernitrat identisch ist.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}N_3O_3Ag$
C	18.51	18.75
H	3.50	3.90
Ag	42.10	42.19
N	16.57	16 40.

Sehr schön krystallisirt wird das Aethylidenimid-Silbernitrat erhalten, wenn man es in wässerigem Ammoniak löst und diese Lösung gegen Licht geschützt im Luftpumpen-Recipienten über Schwefelsäure allmälig verdunsten lässt. Es bilden sich alsdann wasserhelle monokline Krystalle, die sich an der Luft in wenig Tagen bräunen und verwittern. Auf 100° erhitzt schwärzen sie sich.

Ihre Zusammensetzung wurde, nachdem sie mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet waren, in Uebereinstimmung mit der Formel des Aethylidenimid-Silbernitrats gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}N_3O_3Ag$
C	18.86	18.75
H	4.27	3.9
Ag	42.04	42.19
N	16.51	16.4.

Es muss hier hervorgehoben werden, dass diese krystallisirte Verbindung bereits vor mehreren Jahren von Wallach beschrieben, wenn auch nicht analysirt worden ist. Bei Abfassung unserer früheren Mittheilung war uns die betreffende Notiz entgangen, da sie nur in den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft in Bonn veröffentlicht und nicht in die Jahresberichte übergegangen ist. Wallach giebt gleichzeitig an, auch die analogen Verbindungen anderer Aldehyde, sowie ertsprechende Quecksilberverbindungen im krystallisirten Zustande erhalten zu haben. Die Letzteren beabsichtige ich mit Genehmigung des Hrn. Prof. Wallach auch noch in den Bereich meiner Untersuchung zu ziehen.

Kurz vor unserer ersten Notiz über Aethylidenimid-Silbernitrat hat auch Mixter im Americ. Journ. of science and arts (Sept. 1877), welches sich jedoch bei Abfassung unserer Mittheilung noch nicht in unseren Händen befand, die letzterwähnte Verbindung unter dem Namen Aethylidenargentamin, Aethylidenammoniumnitrat beschrieben und zwar erhielt er sie, indem er Ammoniak, Silbernitratlösung und Aldehyd zusammen mischte und das überschüssige Ammoniak und Wasser durch einen starken Luftstrom verdampfte. Auch ihm ist, wie es scheint, die Wallach'sche Mittheilung nicht bekannt gewesen. Nach ihm ist die krystallisirte Verbindung wasserfrei.

In Folge der uns inzwischen bekannt gewordenen Mixter'schen Arbeit habe ich den Wassergehalt auch in meiner aus Ammoniak krystallisirten Verbindung nachzuweisen versucht. Es wurde dabei so verfahren, dass, um die Krystalle lufttrocken zu erhalten, sie während 24 Stunden nur gegen Licht geschützt auf Papier ausgebreitet wurden. Ein längeres Liegenlassen ist unthunlich, da sie sich sonst bräunen und anfangen zu verwittern. Ein Theil dieser Krystalle wurde gepulvert und während fünf Tagen im Vacuum über Schwefelsäure entwässert, bis ein constantes Gewicht erhalten ward. Es entsprach der Gewichtsverlust 3.88 pCt. Wasser. Derartig getrocknete Substanz hatte auch zu der obigen Analyse geführt.

Eine zweite Menge wurde in einem U-förmigen Rohr 1½ Stunden lang im Wasserbade unter Durchleiten eines Stromes von trockener Luft erhitzt. Das austretende Gas musste einen gewogenen Apparat der mit Stücken trocknen Kalis gefüllt war und dann eine mit titrirter Schwefelsäure gefüllte Vorlage passiren, welche etwa entweichendes Ammoniak absorbiren sollte. Die Substanz verlor hierbei, ohne dass Ammoniak entwich, ebenso viel an Gewicht, als in dem Kaliapparat Zunahme gefunden wurde. Der Gewichtsverlust entsprach 4.49 pCt. und bestand demnach nur aus Wasser.

Eine Silberbestimmung der lufttrocknen Substanz ergab 40.49 pCt. Silber.

Ich bin also zu fast genau denselben Resultaten wie Mixter gelangt und die Identität meiner und der Mixter'schen Verbindung wurde noch ferner bestätigt durch Krystallmessungen, die Hr. Prof. Hirschwald auszuführen die Güte hatte.

Mixter stellt für die Verbindung die Formel

$$8(C_4H_{10}N_3O_3Ag) + 5H_2O$$

auf. Es scheint mir indessen wahrscheinlich zu sein, dass sie in

$$2(C_4H_{10}N_3O_3Ag) + H_2O$$

umgewandelt werden muss, obwohl auch die von mir gefundenen Zahlen besser zu der Mixter'schen als zu meiner Formel passen.

	Gefunden		Formel nach Mixter	Formel nach G.
H_2O	3.88	4.49	4.21	3.39
Ag	40.49		40.46	40.75

Man darf aber hierbei nicht ausser Acht lassen, dass bei diesen Analysen kleine Ungenauigkeiten nicht zu vermeiden sind, da sich die Verbindung im Wasserbade schwärzt und in dem vorgelegten Kaliapparat an einzelnen Stellen eine Braunfärbung, die von Aldehydharz herrührte, beobachtet wurde.

Bei dem Valeraldehyd wurde eine dem Aethylidenimid-Silbernitrat entsprechende Verbindung gefunden, welche, ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen, anders als diese dargestellt werden musste. Valeraldehydammoniak wurde in Aether gelöst und hierzu eine sehr starke Silbernitratlösung unter Schütteln hinzugefügt. Das Amylidenimidsilbernitrat fällt hierbei als ein weisser flockiger Körper aus, der vom Aether getrennt im Vacuum leicht zu trocknen ist. Die Verbindung färbt sich jedoch hierbei grau und riecht nach Valeraldehyd. Es gelang auch bei mehrfach wiederholten Versuchen nicht, die Substanz so gereinigt zu erhalten, dass die Zahlen der Analyse für die dem Aethylidenimid-Silbernitrat analog gebildete Formel $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag$ genau stimmen, immerhin lassen sie keinen Zweifel, dass diese Formel der Verbindung zu Grunde gelegt werden muss.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag$
C	36.9		35.29
H	7.09		6.48
Ag	31.44	31.42	31.76
N	12.03		12.35

Die Eigenschaften des Amylidenimid-Silbernitrats entsprechen denen des Aethylidenimidsilbers, es ist in Wasser, Alkohol, Aether schwer, in Ammoniak leicht löslich; mit Wasser gekocht, scheidet sich ein schöner Silberspiegel aus.

Versuche mit Methylaldehyd zeigten, dass sich hierbei gleichfalls eine analoge Verbindung bildet; doch schwärzt sich dieselbe in Folge

der grossen Reductionskraft des Methylaldehyds gleich nach dem Ausfällen. Dieser schwarze Niederschlag wurde aus Ammoniak umkrystallisirt und hierbei resultirten schöne weisse Nadeln, die sich als ein Gemisch von ameisensaurem Silber und Methylidenimid-Silbernitrat erwiesen.

Berlin, Organ. Laborat. der kgl. Gewerbe-Akademie.

---

304. P. Seidler: Ueber Chlornaphtylamin.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Naphtylamin, welches nach der Methode von Roussin durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure dargestellt war, und mehrere Wochen mit dem Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure an der Luft gestanden hatte, zeigte durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge abgeschieden, einen weit über dem des Naphtylamins liegenden Schmelzpunkt. Durch fractionirte Krystallisation aus Benzol gelang es, dasselbe in Naphtylamin und eine zweite Verbindung zu zerlegen, welche bei 98° C. schmolz und sich vermöge ihrer geringeren Löslichkeit in Benzol leicht von beigemischtem Naphtylamin befreien liess. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln. Sie besitzt basische Eigenschaften und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	67.6 pCt.	67.8 pCt.
H	4.5 -	4.8 -
N	7.8 -	8.1 -
Cl	20.1 -	19.7 - 19.85 -

Die neue Verbindung ist daher Chlornaphtylamin. Diese Auffassung wurde weiter durch ihre Ueberführung in die Acetverbindung, $C_{10}H_6Cl.NH(C_2H_3O)$, bestätigt, welche durch längeres Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler erhalten und durch öfteres Umkrystallisiren aus demselben Mittel gereinigt wird. Sie krystallisirt aus Alkohol und Aether, in denen sie leicht löslich ist, in farblosen, bei 184° C. schmelzenden Nadeln. (Gef. 15.91 pCt., 15.87 und 16.04 pCt. Chlor, berechn. 16.1 pCt. Chlor). Bezüglich der Entstehung des Chlornaphtylamins liess sich vermuthen, dass sie auf die Bildung von Zinnchlorid aus dem Zinnchlorür unter Mitwirkung der Luft, und die Reaction des ersteren auf Naphtylamin zurückgeführt werden könnte. Um dies zu entscheiden, wurde der Versuch derart angestellt, dass Naphtylamin mit Zinnchlorid während vier Wochen der Einwirkung der Luft ausgesetzt wurde. In der That zeigte sich dann das Naphtylamin

zum Theil in Chlornaphtylamin von den beschriebenen Eigenschaften verwandelt. Versucht man dagegen die Reaction des Zinnchlorids auf Naphtylamin durch Erwärmen zu beschleunigen, so verläuft die Reaction anders, indem dann unter Bildung von Farbstoffen die Amidgruppe angegriffen wird. Der hier beobachtete Fall der Chlorirung von Naphtylamin bei der Reduction von Nitronaphtalin ist analog dem von Beilstein und Kuhlberg beim Orthonitrotoluol beobachteten, bei welchem sie neben dem Orthotoluidin Chlortoluidin erhielten.

Berlin, Organ. Laborat. der kgl. Gewerbe-Akademie.

---

305. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltiger Verbindungen vermittelst Kaliumpermanganat.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Wir haben die Untersuchungen, von welchen wir der Gesellschaft vor einiger Zeit[1]) einen kurzen Auszug mittheilten, fortgesetzt und geben heute eine Uebersicht der weiteren Ergebnisse. Dieselben umfassen die nähere Untersuchung der aus dem Anilin entstehenden Produkte und die Resultate, zu denen wir bei der Oxydation des Ortho- und Paratoluidins gelangt sind.

Anilin.

Wie schon in der vorigen Mittheilung erwähnt, tritt bei der Oxydation des Anilins durch $KMnO_4$ unter den von uns eingehaltenen Bedingungen Oxalsäure auf. Wir haben viele Versuche angestellt um zu ermitteln, ob die auftretende Menge Oxalsäure constant bleibt. Wir wollen hier nur die beiden Versuche aufnehmen, welche die am meisten aus einander liegenden Zahlen gegeben haben. Es wurde in diesen beiden Fällen 22.05 und 23.8 pCt. des im verbrauchten Anilin enthaltenen Kohlenstoffs als Oxalsäure erhalten, so dass fast ein Viertel des Kohlenstoffs zu Oxalsäure oxydirt wird.

Wir dürfen nicht unerwähnt lassen, dass es hierbei von der grössten Wichtigkeit ist, die Oxydation nicht eher zu unterbrechen, als bis die Einwirkung des $KMnO_4$ so träge geworden ist, dass stundenlanges Erhitzen erforderlich ist, um einige Cc. der $KMnO_4$-Lösung zu entfärben. So erhielten wir in einem Versuche, bei dem nur 7.2 Gr. $KMnO_4$ (statt 8—9 Gr.) auf 1 Gr. Anilin verbraucht waren 16.7 pCt. Oxalsäure.

---

[1]) Diese Berichte X, 1936.

Ueber das erhaltene Azobenzol haben wir unserer ersten Mittheilung nichts hinzuzufügen. Die Stickstoffbestimmung zeigte, was auch schon der Schmelzpunkt dargethan hatte, dass die vermittelst überhitzten Wasserdampfes erhaltene Substanz fast vollständig rein war.

Orthotoluidin.

Das zu diesen Versuchen verwandte Orthotoluidin war aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Es blieb bei —16° flüssig. Wir verwandten das bei 197—198° Ueberdestillirende. Es erwies sich bei der Verwandlung in die Acetverbindung als fast vollkommen rein; der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation, der Hauptmasse, lag bei 107½—109½°.

Orthotoluidin giebt in der für das Anilin beschriebenen Weise oxydirt, entsprechende Resultate. Verbraucht wurden 8 bis 9.8 Gr. $KMnO_4$ auf 1 Gr. Toluidin.

I.	8.589 Gr.	gaben	0.6743 Gr.	NH_3
II.	2.462 -	-	0.2003 -	-
III.	4.655 -	-	0.3512 -	-

so dass in

I.	49.3 pCt.
II.	51.1 -
III.	47.4 -

des im Toluidin enthaltenen Stickstoffs als Ammoniak erhalten sind.

Durch die Analyse des Platindoppelsalzes wurde wie beim Anilin nachgewiesen, dass die bei der Destillation der alkalischen Lösung übergehende Base reines Ammoniak ist.

Auch aus dem Orthotoluidin bildet sich, entsprechend der Bildung von Azobenzol aus Anilin, ein in der alkalischen Flüssigkeit fast unlöslicher, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtiger Körper, der, wie die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lehrten, die Zusammensetzung eines Azotoluols besitzt.

Wir erhielten aus

I.	2.462 Gr.	Orthotoluidin	0.798 Gr.	Orthoazotoluol
II.	4.665 -	-	1.261 -	-

oder in

I.	33 pCt.
II.	27.6 -

der Menge Azotoluol, welche sich theoretisch aus Toluidin bilden kann.

Das von uns erhaltene Orthoazotoluol ist eine schön rothe, aus Aether in wohlausgebildeten Prismen krystallisirende Verbindung, welche bei 55° schmilzt. Mit den Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. In Wasser so gut wie unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Von Natronlauge wird sie auch beim Kochen nicht angegriffen. Dagegen löst

sie sich in conc. Schwefelsäure, aus welcher sie durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt werden kann.

Wir haben diese Verbindung nicht weiter untersucht, müssen jedoch bemerken, dass über diesen Körper sich in der Literatur abweichende Angaben vorfinden, insofern Barsylowsky [1]) angiebt, dass das Orthoazotoluol bei 137° schmilzt [2]). Dagegen hat das von ihm dargestellte Metaazotoluol in Schmelzpunkt und Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit unserer Orthoverbindung.

Die Oxalsäurebestimmungen ergaben bei zwei verschiedenen Oxydationen

I. 25.6 pCt.
II. 23.6 -

der Menge Oxalsäure, welche theoretisch aus Orthotoluidin erhalten werden kann, unter der Voraussetzung, dass die Methylgruppe nicht zur Oxalsäurebildung verwandt wird und folglich aus einem Molekül der Base drei Moleküle Säure entstehen können.

Paratoluidin.

Das zu diesen Versuchen benutzte Paratoluidin war theils von Marquart in Bonn bezogen und durch Krystallisation gereinigt, theils entstammte es der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt. Beide gaben mit Chlorkalk und Aether nur eine äusserst schwache Reaction auf Orthotoluidin.

Die Ammoniakbestimmungen gaben bei diesem Körper von den bei Anilin und Orthotoluidin erhaltenen einigermassen abweichende Resultate, insofern nur ungefähr 40 pCt. des im Amin enthaltenen N als NH_3 auftritt. Im ganzen findet die Oxydation, obwohl im Anfang ziemlich schnell, doch langsamer statt als beim Orthotoluidin. Es wurden verbraucht 7.7—9 Gr. $KMnO_4$ per Gramm Toluidin.

Von den vielen ausgeführten Bestimmungen theilen wir hier nur die beiden mit, welche die höchsten und niedrigsten Zahlen gegeben haben.

I. 4.2 Gr. Paratoluidin gaben 0.2822 Gr. NH_3.
II. 3.018 - - - 0.1858 - -

so dass in

I. 42.3 pCt.
II. 38.7 -

des im verbrauchten Toluidin enthaltenen N als NH_3 erhalten sind.

Wir haben uns viel Mühe gegeben, den Grund dieser abnormen Erscheinung kennen zu lernen, ohne dass uns dieses bis jetzt in befriedigender Weise gelungen wäre. Wir glaubten anfangs, dass durch

---

[1]) Diese Berichte X, 2097.

[2]) In der von ihm citirten Abhandlung von Petriew haben wir über Orthoazotoluol keine Angaben finden können.

Verunreigungen die Ausbeute an NH_3 heruntergedrückt würde; aber von uns selbst durch wiederholte Destillation, durch Umwandlung in die Oxalsäureverbindung und nachheriges Umkrystallisiren der abgeschiedenen Base aus Alkohol gereinigtes Paratoluidin gab dieselben Resultate.

4.515 Gr. Paratoluidin gaben 0.2896 Gr. NH_3, entsprechend 40.4 pCt. NH_3.

Durch die Analysen des Platindoppelsalzes wurde wiederum nachgewiesen, dass dem Ammoniak keine anderen Amine beigemengt sind.

Ausserdem bildet sich Paraazotoluol, eine in der Oxydationsflüssigkeit unlösliche Verbindung, welche vermittelst überhitzten Wasserdampfs oder durch Extraction mit Aether aus dem MnO_2 isolirt werden kann. Beide Methoden führen jedoch schwierig zum Ziel; die erste ist jedenfalls noch die bessere; auch bekommt man so die Verbindung reiner.

I. 8.646 Gr. Paratoluidin gaben 2.661 Gr. Azotoluol
II. 3.0812 - - - 0.8382 - -

so dass in

I. 31.4 pCt.
II. 30 -

der theoretisch aus Toluidin erhaltbaren Menge Azotoluol gebildet sind.

Das Paraazotoluol besitzt die von Petriew[1]) für dasselbe angegebenen Eigenschaften und wurde ausserdem durch die Analyse als solches erkannt.

An Oxalsäure wurde erhalten 24.1 pCt. der Menge, welche aus Toluidin entstehenden kann, wenn man, wie bei Orthotoluidin, annimmt, dass aus einem Molekül Base sich drei Moleküle Oxalsäure bilden können.

In unserer ersten Notiz wurde angegeben, dass Nitrate und Nitrite in nicht unerheblicher Menge auftreten; wir fanden später, dass durch vorsichtige Oxydation deren Bildung fast gänzlich umgangen werden kann, so dass kaum 1—2 pCt. des N als Salpeter- und salpetrige Säure erhalten sind.

Kohlensäure scheint in grösserer Menge aufzutreten als wir anfangs vermutheten; wir werden über die Quantität später berichten.

Ausser den erwähnten Körpern entsteht aus den hier besprochenen Aminen bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in geringer Menge eine schwarze, stickstoffhaltige Substanz, welche dem MnO_2 beigemengt ist und ihm am Besten durch Eisessig entzogen wird. Wir habe sie noch nicht weiter untersucht; ebensowenig eine stickstoffhaltige Säure, welche gleichfalls in nur geringer Menge auftritt, und die nach Ent-

[1]) Diese Berichte VI, 556.

fernung der Oxalsäure durch essigsaures Blei aus der Oxydationsflüssigkeit niedergeschlagen werden kann.

Die erhaltenen Oxydationsprodukte wurden, sofern dieses nicht schon geschehen war, auf ihre Wiederstandsfähigkeit gegen $KMnO_4$ in alkalischer Lösung untersucht.

Pean de St. Gilles [1]) und Berthelot [2]) geben an, dass in stark alkalischer Lösung die Oxalsäure durch übermangansaures Kali sehr langsam oxydirt wird. Wir haben einen Versuch in der Weise angestellt, dass 2.2437 Gr. Oxalsäure in 500 Cc. 5procent. Kalilauge gelegt und unter Zufügung von 5 Cc. 4 pCt. Kaliumpermanganatlösung 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Die Flüssigkeit war dann noch violetroth gefärbt, und wurde, nachdem noch 5 Cc. derselben Oxydationsflüssigkeit, um einen grösseren Ueberschuss desselben zu erzielen, hinzugefügt waren, noch 5 Stunden lang erhitzt. Darauf wurde sie mit ameisensaurem Natron entfärbt, und in einem abgemessenen Theil die Oxalsäure durch Fällung mit essigsaurem Kalk bestimmt. Auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnet, wurden 2.2489 Gr. Oxalsäure zurückerhalten, so dass alle angewandte Säure zurückerhalten wurde.

Um die Wiederstandsfähigkeit des Paraazotoluols gegen $KMnO_4$ zu untersuchen, wurden 1.7006 Gr. dieser Substanz mit einem Liter 5procent. Kalilauge und 10 Cc. 4procent. $KMnO_4$-Lösung 20 Stunden bis nahe zum Siedepunkte erhitzt. Die Flüssigkeit war dann noch tiefgrün gefärbt. Zurückerhalten wurden 1.6974 Gr. Parazotoluol, welches denselben Schmelzpunkt wie vor dem Versuch zeigte.

Orthoazotoluol zeigte gegen $KMnO_4$ dieselbe Wiederstandsfähigkeit wie die Paraverbindung. In einem Versuch, der wie der eben angeführte angestellt wurde, wurden nach 15stündigem Kochen von 0.245 Gr. Orthoazotoluol 0.2423 Gr. zurückerhalten.

Wie man aus den mitgetheilten Zahlen sieht, nimmt die Oxydation der drei von uns angewandten Basen durch $KMnO_4$ unter den von uns eingehaltenen Bedingungen einen so regelmässigen Verlauf, dass das Verhältniss der erhaltenen Produkte innerhalb sehr enger Grenzen dasselbe bleibt. Es sind Versuche im Gange, um zu erforschen, ob auch bei anderen Körpern ein so regelmässiger Verlauf der Reaction stattfindet; vielleicht gelingt es, aus der Art und der Menge der Oxydationsprodukte Schlüsse zu ziehen auf die Zusammensetzung der oxydirten Verbindungen.

Rotterdam / Amsterdam, Mai 1878.

[1]) Ann. Chim. et Phys. III. 55, 387.
[2]) Ann. der Chemie Suppl. [6] VI, 184.

306. F. Fittica: Ueber die citronengelben Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Bei meinen fortgesetzten Untersuchungen über die citronengelben Nitrobenzoësäuren [1]) schien es mir von Interesse, die Diazoverbindungen derselben zu studiren und zwar zunächst diejenige Verbindung aus der Säure von 142° Schmelzpunkt. Leitet man in ein breiiges Gemenge von der entsprechenden schwefelsauren Amidosäure der bei 142° schmelzenden citronengelben Nitrobenzoësäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure und 3 Theile Wasser) unter Eiskühlung salpetrige Säure ein, so gesteht häufig die anfangs erfolgte Lösung nach der Einwirkung zu einem Brei von entsprechender, schwefelsaurer Diazobenzoësäure. Indessen geschieht es nicht selten, dass zwar der grösste Theil der Amidosäure als schwefelsaure Diazoverbindung in Lösung geht, indess ein anderer als salpetersaure Diazoverbindung im Rückstande hinterbleibt, nach Art der Einwirkung von salpetriger Säure auf schwefelsaure Metamidobenzoësäure [2]). Die salpetersaure Diazoverbindung habe ich nicht genauer untersucht, die schwefelsaure indess zu den Griess'schen Reactionen verwendet und bin dadurch zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Ich will vorausschicken, dass die Nitrosäure nach den früheren Angaben dargestellt, sowie durch das Bariumsalz und mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt war; dass auch die schwefelsaure Amidobezoësäure [3]), ehe sie zur Verwendung kam, dreimal umkrystallisirt und dass die Diazoverbindung durch Aether-Alkohol gefällt, darauf mit Alkohol so lange ausgewaschen wurde, bis dieser farblos ablief und endlich abgepresst wurde. Die schwefelsaure Diazobenzoësäure, der citronengelben Säure von 142° Schmelzpunkt entsprechend, besteht aus schwach gelblich gefärbten, ziemlich harten, nadelförmigen Krystallen, die sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol und Aether lösen. Sie wurde zum Theil mit Alkohol, zum Theil mit Wasser zersetzt.

1) Die Zersetzung mit Wasser geschah der Art, dass ich die Verbindung mit wenig Wasser zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, hernach auf dem Wasserbade zusammenbrachte und endlich kochte. Es entstand eine leicht lösliche Säure, die zur Reinigung anfangs mittelst Thierkohle vier Mal und schliesslich noch ein Mal ohne dieses Mittel aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Säure zeigte sowohl im rohen, wie beschrieben gereinigten Zustande den Schmelzpunkt 188—190° und gab folgende analytische Zahlen:

---

[1]) Diese Berichte X, 485 und Journal für prakt. Chemie (2) 17, 207.
[2]) Griess, diese Ber. IX, 1655.
[3]) Journal für prakt. Chemie (2) 17, 210.

I. 0.3008 Substanz gaben 0.6694 CO_2 = 60.69 pCt. C und 0.130 H_2O = 4.80 pCt. H.

II. 0.372 Substanz gaben 0.8274 CO_2 = 60.65 pCt. C und 0.1532 H_2O = 4.57 pCt. H.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \cdot OH \\ \cdot COOH \end{matrix}$

C	60.87 pCt.
H	4.35 -

Der Körper ist demzufolge eine Oxybenzoësäure. Aus ihren Eigenschaften erhellt indess, dass sie mit den drei bekannten isomer ist.

Den Schmelzpunkt derselben Säure habe ich zu 188—190° gefunden, während derjenige der aus Metamidobenzoësäure dargestellten Oxybenzoësäure (mit der sie viel Aehnlichkeit besitzt) nach meinen eigenen Beobachtungen 201° zeigt. Uebrigens bemerke ich, dass eine längere Zeit aufbewahrte, analysirte Säure, als sie noch ein Mal umkrystallisirt wurde, bei 194° schmolz, aber dennoch die sogleich anzugebenden Löslichkeitsverhältnisse (wie die bei 190° schmelzende Säure) zeigte. Ein Theil Säure löst sich nach zwei Controlversuchen bei 18° in 45.8 Theilen Wasser, während die Metaoxybenzoësäure die Löslichkeit 1 : 108.2 bei derselben Temperatur besitzt. Ich bemerke ausdrücklich, dass diese Bestimmungen vergleichsweise bei genau den gleichen Temperaturen und den gleichen Zeitintervallen des Auskrystallisirenlassens (1½ Stunde cca.) vorgenommen wurden und dass die zum Versuch dienende Metaoxybenzoësäure nach Fischer[1]) aus der Metamidobenzoësäure dargestellt war. Die neue Säure ist ausserdem mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Bariumsalz. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe krystallinisch zu erhalten. Löst man kohlensaures Barium in einer wässerigen Lösung der reinen Säure auf, filtrirt und verdampft auf ein kleines Volum, so kann es an der Luft zu einer bräunlich blättrigen Masse eingetrocknet werden. Dieses ist das Bariumsalz, welches selbst nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade während einiger Zeit 1 Molekül Wasser einschliesst.

0.5612 Substanz verloren nach dem Erhitzen auf 140° 0.0242 H_2O = 4.31 pCt. H_2O.

Berechnet für $\left(C_6H_4 \begin{matrix} \cdot OH \\ \cdot COO_2H \end{matrix}\right)_2 Ba + H_2O$

H_2O	4.19 pCt.

0.1616 des wasserfreien Salzes gaben 0.0899 $BaSO_4$ = 32.71 pCt. Ba.

Berechnet für $\left(C_6H_4 \begin{matrix} \cdot OH \\ \cdot COOH \end{matrix}\right)_2 Ba$

Ba	33.33 pCt.

[1]) Annal. d. Chem. 127, 147.

Das Bariumsalz der Oxybenzoësäure [1]) habe ich gleichfalls dargestellt und gefunden, dass es zwar in der leichten Löslichkeit in Wasser dem Salz der neuen Säure sehr ähnlich ist, aber sich dadurch davon unterscheidet, dass seine eingedampfte syrupartige Lösung nach dem Stehen von einem Tage in weissen Blättchen auskrystallisirt. Beide Salze lösen sich schon in kaltem Wasser sehr leicht, das der neuen Säure gleichfalls in Alkohol. Ich füge indess hinzu, dass Heintz (l. c.) das Ansehen des Bariumsalzes seiner Oxybenzoësäure genau so beschreibt, wie ich es für meine Säure fand, doch erwähnt er, dass das betreffende Salz kein Wasser enthalte. Die neue Säure scheint auch einen flüssigen Aethyläther zum Unterschiede von der Metaoxybenzoësäure zu liefern, doch ist die betreffende Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Zum Vergleich habe ich auch die Metaoxybenzoësäure durch Zersetzen der betreffenden Diazoverbindung dargestellt und gefunden, dass sie zwar anfänglich den Schmelzpunkt bei 190° besass, dass dieser sich jedoch nach zweimaligem Umkrystallisiren zunächst auf 196° und sodann auf 200° erhöhte und dass die Löslichkeit derselben (1 : 104.5) derjenigen der nach Fischer (siehe oben) dargestellten Metaoxybenzoësäure so gut wie gleichzustellen ist.

2) Wird bei der Zersetzung der oben beschriebenen schwefelsauren Diazoverbindung statt des Wassers Alkohol angewendet, so erhält man eigenthümlicher Weise eine Verbindung, die dem Schmelzpunkte (138°) und der augenscheinlichen Löslichkeit nach die von K. A. Heintz [2]) beschriebene Aethyloxybenzoësäure

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} \cdot OC_2H_5 \\ \cdot COOH \end{matrix}\right)$$

zu sein scheint.

Drei Analysen, sowie ihrem Bariumsalz zufolge besitzt sie die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$. In einem Punkte nur weicht ihr Verhalten von der bezüglichen Beschreibung von Heintz ab. Letzterer erwähnt, dass das Bariumsalz seiner Säure mit 1 Mol. Wasser aus diesem in kugelig verwachsenen Krystallen krystallisire und in kaltem Wasser weniger als in heissem löslich sei, wogegen ich von meinem Bariumsalz bemerken konnte, dass es ebenso leicht in heissem als in kaltem Wasser löslich ist und aus diesem nicht, wohl aber aus Alkohol in Warzen krystallisirt. Diese sind begreiflicherweise wasserfrei. Es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, über die Identität der in Rede stehenden Säure mit der Aethyloxybenzoësäure zu entscheiden.

Ich erwähne zum Schluss, dass ich auch die schwefelsaure Diazoverbindung der Metanitrobenzoësäure mit Alkohol zersetzt und dabei

[1]) Barth, Annal. d. Chem. 148, 35.
[2]) Annal. d. Chem. 153, 334.

das Auftreten von der vermuthlichen Aethyloxybenzoësäure nicht beobachtet habe. Es zersetzt sich im Gegentheil diese Verbindung zu Benzoësäure nach der allbekannten Reaction.

Die citronengelbe Säure vom Schmelzpunkt 135° wie die von 128° liefern, allerdings nur einem Versuche zufolge, dieselbe Diazoverbindung wie die der gelben Nitrosäure von 142° Schmelzpunkt.

Obschon ich die hier niedergelegten Beobachtungen als das Resultat von lang fortgesetzten Controlversuchen geben und ich an Verunreinigungen meiner Säuren füglich nicht glauben kann, so behalte ich mir doch vor, späterhin darüber des Näheren zu berichten.

Marburg, den 30. Mai 1878.

---

307. Al. Letny: Ueber die Zersetzung des Petroleums und des Braunkohlentheers durch Ueberhitzen.

(Eingegangen am 20. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge des in diesen Berichten XI, Heft 7 erschienenen Aufsatzes von HH. Liebermann und Burg: „Ueber die Zersetzung des Braunkohlentheeröls in der Glühhitze“ und der in derselben Nummer der Berichte erfolgten vorläufigen Ankündigung über Arbeiten der HH. Salzmann und Wichelhaus mit demselben Gegenstande, sehe ich mich veranlasst mitzutheilen, dass diese Untersuchung von mir schon im vorigen Jahre ausgeführt und in der Februar-Sitzung der russisch-chemischen Gesellschaft vom Jahre 1877 mitgetheilt worden ist. Ausserdem ist dieselbe Mittheilung in diesen Berichten X, 412 erwähnt. Die HH. Salzmann und Wichelhaus erwähnen in ihrer Ankündigung des Aufsatzes von Hrn. Lissenko, der im Dingler'schen Journale erschienen ist und in welchem Hr. Lissenko sich direkt auf die von mir im Journale der russisch-chemischen Gesellschaft schon veröffentlichte Arbeit bezieht. Folglich muss meine Arbeit, wenigstens im Auszuge, letzteren Herren bekannt gewesen sein.

Ein ausführlicher Bericht meiner Untersuchungen wird im polytechnischen Journale erscheinen; hier will ich nur in Kürze darüber berichten. Die Arbeiten wurden im grossen Maassstabe ausgeführt. Ich leitete Petroleumrückstände von Baku (spec. Gew. 0.87, Siedepunkt 270° C.) durch eine glühende, horizontal liegende Retorte, die eine Länge von 7 Fuss und einen Durchmesser von 1 Fuss hatte, und die mit verkohltem Holze angefüllt war. Die Gase und Dämpfe, welche aus der Retorte entwichen, wurden durch eine Reihe von Vorlagen und Kühlern geleitet und die Gase dann in einem Gasbehälter aufgesammelt. In den am nächsten zur Retorte befindlichen Vorlagen, verdichtete sich eine theerartige Masse, die ein spec. Gew. von 1.012 und einen Siedepunkt von 125° C. zeigte. Wurde diese Masse wie-

der durch dieselbe mit Kohlen angefüllte Retorte geleitet, so zersetzte sie sich nur wenig, gab eine unbedeutende Menge von Gasen und verdichtete sich wieder in den Vorlagen zu einem dicken Theere mit dem spec. Gew. = 1.207. Bei der trockenen Destillation begann derselbe bei 80° C. zu sieden und man erhielt

bis zu 200°	13.9 pCt.	Wasser 2.3 pCt., bis zu 90° Benzol 4.6 pCt., bis zu 145° Toluol und Homologe 5.2 pCt.,
von 200 — 270°	26.9 pCt.	Naphtalin u. unverändertes Petroleum,
von 270 — 340°	8.6 pCt.	

der über 340° siedende Antheil wurde in drei Theilen aufgefangen:

a)	12 pCt.	Petroleum 9,3 pCt., Phenanthren rohes 2.7 pCt., - [1]) reines 0.76 pCt.,
b)	7.5 pCt.	Petroleum 5.2 pCt., Anthracen rohes 2.4 pCt.. - [2]) reines 0.8 pCt.,
c)	8 pCt.	Petroleun 6.04 pCt., Anthracen rohes 1.94 pCt., - reines 1.5 pCt.;

in der Retorte blieben zurück $\frac{20.6 \text{ pCt.}}{97.5 \text{ pCt.}}$.

Wurde in grösserem Maasstabe gearbeitet, so erhielt man von diesem Theere ungefähr 40 pCt. des angewandten Petroleums.

In den von der Retorte entfernten Vorlagen, und hauptsächlich im Kühler verdichtete sich eine leicht bewegliche, röthliche Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 0.904. Dieselbe begann bei 73° C. zu sieden und bestand hauptsächlich aus Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Naphtalin, höhere Produkte enthält sie fast gar nicht.

Ferner leitetn ich Petroleum-Rückstände durch eine glühende, eiserne Röhre, dessen Durchmesser 2 Zoll und deren Länge 4 Fuss betrug. Angefüllt war dieselbe mit Holzkohle. Die Zersetzung ging besser von statten, wenn der Durchmesser der Röhre kleiner war, und nur 1 Zoll betrug. Aus 100 Gr. der Petroleum-Rückstände mit dem spec. Gew. 0.87 wurden erhalten bei einem Röhren-Durchmesser von 2 Zoll 23.9 Gr. Theer vom spec. Gew. 0.88 und 30.1 Liter eines Gases, das mit russender Flamme brannte, von 1 Zoll 46.4 Gr. Theer vom spec. Gew. 0.89 und 59 Liter Gas.

Ohne Kohle ging die Zersetzung schlechter von statten, die Röhre wurde durch sich niederschlagende Kohle verstopft, wobei bemerkt werden konnte, dass die Zersetzung anfing gut von sich zu gehen,

[1]) Fittig und Ostermayer. Ann. Chem. und Pharm. 166, 368.
[2]) Luck. Zeitschr. f. Annal. Chem. Bd. 12, p. 474.

wenn das Innere der Röhre sich mit einer Kohlenschicht bedeckt hatte. Die Zersetzung findet gleichmässiger statt und die Ausbeute an Theer ist grösser, wenn die Röhre mit platinirter Kohle angefüllt wird, man erhält dann aus 100 Gr. der Petroleum-Rückstände (vom spec. Gew. 0.87) an Theer 66.6 Gr. vom spec. Gew. 0.89 und 75.2 Liter eines Gases, das beim Brennen nicht russt.

Die von mir benutzten Petroleum-Rückstände bestanden der Analyse nach aus 14.09 pCt. H und 85.6 pCt.; eine andere Analyse ergab 14.06 pCt. H und 85.9 pCt. C. Beim Durchleiten eines solchen Petroleums durch eine Röhre mit platinirter Kohle erhielt ich einen Theer, der aus 12.47 pCt. H und 87.5 pCt. C bestand. War die Röhre mit gewöhnlicher Holzkohle gefüllt, so gab die Analyse 13.2 pCt. H und 85.32 pCt. C. Es wird folglich die Frage, welcher Stoff am besten zur Zersetzung geeignet, leicht entschieden. Der Stoff muss die Eigenschaft haben, mittelst seiner Oberfläche die Gase zu absorbiren, und je grösser diese Absorptions-Fähigkeit ist, desto vollständiger geht die Zersetzung vor sich und desto grösser ist die Ausbeute. Jedenfalls muss man der Holzkohle oder im Allgemeinen einer porösen Kohle den Vorzug geben. Es ist auch ganz einerlei, ob die Retorte mit Kohle oder mit Bimstein, der mit einem Anflug von feinvertheilter Kohle bedeckt ist, angefüllt wird.

Bei Versuchen in kleinem Massstabe, wenn das Petroleum durch eine enge Röhre geleitet wurde, erhielt ich keine festen Kohlenwasserstoffe, die ganze Masse des Theeres bestand aus Benzol, Toluol, Xylol und Cumol, mit einer sehr unbedeutenden Beimengung von Amylen, Hexylen und Heptylen. Die Ursache davon liegt natürlich in dem Umstande, dass die Dämpfe eine verhältnissmässig dünne Kohlenschicht zu durchstreichen hatten. Hierin stimmen meine Beobachtungen mit den Angaben von Liebermann und Burg überein. Bemerkenswerth ist, dass nur beim Arbeiten in grossem Massstabe, ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen, auch festes Naphtalin und Anthracen erhalten werden, was natürlich von der Grösse der Kohlenschicht abhängt, welche die Petroleumdämpfe zu durchstreichen haben. Je grösser diese Schicht ist, desto mehr feste Kohlenwasserstoffe werden gebildet.

Es wäre noch hinzuzufügen, dass ausser Petroleum und Braunkohlentheer, unter diesen Bedingungen auch die Produkte der trockenen Destillation des (natürlichen) Asphalts, der harzigen Schiefer, die letzten Rückstände von der Destillation des Petroleums, u. s. w. sich in aromatische Kohlenwasserstoffe zersetzen. Leitet man dagegen durch eine glühende, mit Kohlen gefüllte Röhre, Benzol, Toluol u. s. w., so erleiden dieselben keine Veränderung und werden unverändert wiedergewonnen.

St. Petersburg, 1./13. Mai 1878.

Chem. Laborat. d. technolog. Institutes.

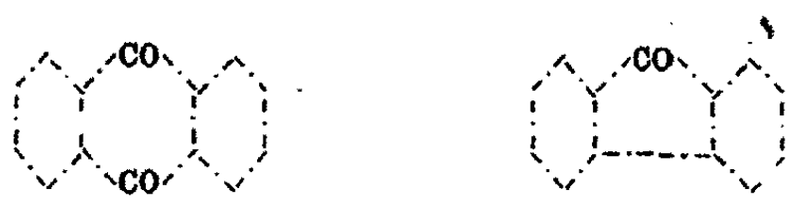
308. R. Anschütz: Ueber Diphenylenketon aus Anthrachinon und Pyrocondensationen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Erhitzt man Anthrachinon, gemischt mit der zwanzigfachen Menge Aetzkalk, so findet sich unter den Zersetzungsprodukten, die etwa 5 pCt. des angewandten Chinons betragen, neben kleinen Mengen Diphenyl, Anthracen und Fluoren, als Hauptprodukt Diphenylenketon. Diese vier Körper trennt man von dem grossentheils unzersetzt übergegangenen Anthrachinon durch Wasserdampf, entfernt alsdann das Anthracen bis auf Spuren durch Behandeln mit Alkohol und zerlegt den Rest durch Destillation in drei Fractionen. Häufiges, langsames Krystallisiren aus Alkohol, Aussuchen und Vereinigen der zusammengehörigen Krystalle lieferten von Diphenyl und Fluoren Material genug zur Bestimmung scharfer Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe selbst, sowie des Dibromdiphenyls und der Fluorenpikrinsäure. Nur vom Diphenylenketon erhielt ich genügend viel reine Substanz (0.5 Gr. aus 22 Gr. Anthrachinon) um nicht nur eine krystallographischen Vergleichung der compacten, etwas dunkelgelben Krystalle mit ganz reinem, hellcitronengelbem, aus Diphensäure dargestelltem Diphenylenketon zu ermöglichen, sondern auch um durch die Elementaranalyse die Bildung von Diphenylenketon aus Anthrachinon sicher zu stellen. Die auf beide Arten erhaltenen Krystalle gehörten nach einer Mittheilung, die ich der Güte des Hrn. Bodewig verdanke, dem rhombischen Systeme an und waren identisch.

Aus dieser Bildungsweise von Diphenylenketon aus Anthrachinon könnte man, wenn man die systematischen Constitutionsformeln beider Körper:



Anthrachinon Diphenylenketon

nebeneinander hält, versucht seine weitgehenden Schlüsse über die Constitution des ersteren zu ziehen. Durch die Oxydation von Diphenylenketon zu Phtalsäure von Anschütz und Japp[1]) ist ja nachgewiesen, dass im Diphenylenketon die CO-Gruppe zur Bindungsstelle der Phenylenreste die Orthostellung einnimt. Nichts scheint auf den ersten Blick natürlicher, als dass das Anthrachinon, weil es durch Entziehung seiner einen CO-Gruppe in Diphenylenketon übergeht, die entzogene CO-Gruppe in der Diorthostellung zu der ge-

[1]) Diese Berichte XI, 211.

bliebenen CO-Gruppe enthalten haben müsse; denn sie war mit den zwei Affinitäten verbunden, die nach der Wegnahme der CO-Gruppe die Diphenylenbindung des Diphenylenketons bewirken.

Diesem Raisonnement lässt sich jedoch Folgendes entgegenhalten. Alle Körper der Graebe'schen Diphenylenreihe haben erstens die substituirenden Atome oder Atomgruppen in der Diorthostellung zur Diphenylenbindung der aromatischen Reste und zweitens können alle diese Diphenylenkörper durch Pyro-Reactionen aus den entsprechenden Diphenylkörpern condensirt werden. Auf Grund dieser Thatsachen scheint es mir statthaft, folgendes Gesetz der Pyrocondensation auszusprechen:

„Pyrocondensationen von Phenyl-Phenylderivaten zu Phenylen-Phenylenderivaten finden immer so statt, dass die die Phenylenreste zusammenhaltenden Atome oder Atomgruppen zu der Bindungsstelle der Phenylenreste die Diorthostellung einnehmen". Charakteristisch für diese Condensationen ist es, dass sie immer unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff erfolgen.

Erkennt man dieses Gesetz als gültig an, so ist selbstverständlich die Entstehung des Diphenylenketons aus Anthrachinon kein Beweis dafür, dass die entzogene CO-Gruppe des Anthrachinons zu der gebliebenen CO-Gruppe des Diphenylenketons in der Orthostellung stand. Denn nimmt man zum Beispiel an, die zweite CO-Gruppe hätte zur ersten im Anthrachinon eine andere als die Diorthostellung eingenommen, so kann man sich vorstellen, dass nach der Entziehung der einen CO-Gruppe durch den Kalk, sich bei Gegenwart von freiem Wasserstoff vorübergehend Benzophenon bildet, das sich bei der hohen Reactionstemperatur condensirt zu Diphenylenketon. Man hat allerdings noch nicht Benzophenon in den entsprechenden Diphenylenkörper umgewandelt (etwa durch Leiten von Benzophenon über glühendes Bleioxyd, was ich versuchen werde), aber sein Pyrocondensationsprodukt, das Diphenylenketon, scheint bereits bei der Darstellung von Benzophenon aus benzoësaurem Barium beobachtet worden zu sein. Arno Behr[1]) erwähnt nämlich in den höher als Benzophenon siedenden Antheilen einen bei 83°—85° schmelzenden Körper, der in Alkohol viel leichter löslich ist und daraus in salmiakähnlichen Krystallaggregaten erhalten werden kann. Auf diese Notiz, die zu einer Zeit erschien, zu der A. Behr noch keine Kenntniss haben konnte von der Entdeckung des Diphenylenketons durch Fittig und Ostermeyer[2]) ist meines Wissens noch nicht aufmerksam gemacht worden.

[1]) Diese Berichte V, 970.
[2]) Ebendaselbst V, 935.

Durch Jacobsen's[1]) Schemata zur Erklärung der Entstehung sämmtlicher in den Theerölen enthaltener Benzolkohlenwasserstoffe durch Acetylen- und Allylencondensation ohne Austritt von Wasserstoff wird begreiflich:

1) dass ausser dem Benzol nur solche Homologe desselben auftreten, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen,

2) dass die im Theeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten,

3) dass auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumol vorhanden sind,

4) dass dagegen alle drei Xylole im Theeröl vorkommen.

Mit dem von mir im Vorstehenden entwickelten Gesetze der Pyrocondensation steht es im Einklang, dass sich in den höher siedenden festen Theermassen die diorthocondensirten Kohlenwasserstoffe Fluoren und Phenanthren in so reichem Maasse finden. Es scheint mir dabei sehr möglich, dass die zur Bildung des ersten Körpers nöthige Benzol-Toluol- und die zur Bildung des zweiten Körpers nöthige Toluol-Toluol-Condensation bei der hohen Temperatur gleich bis zu Fluoren und Phenanthren fortschreitet, so dass die diesen beiden Körpern entsprechenden Phenyl-Phenyl-Kohlenwasserstoffe, das Diphenylmethan und Stilben, wenn überhaupt, so doch in verschwindender Menge die Theerretorten verlassen. Aber immer noch bliebe es übrig, sich in ähnlicher Art von dem Vorhandensein der anderen, in dem hochsiedenden Theer vorkommenden, genauer untersuchten Kohlenwasserstoffe, dem Naphtalin, Acenaphten und Anthracen Rechenschaft zu geben, deren Bildung offenbar unter keines der beiden oben erwähnten Condensationsgesetze fällt. Ich bin der Ansicht, dass alle diese Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung einem Zusammenwirken der Momente verdanken, die jedes einzelne der beiden Gesetze fordert, d. h., man kann sie sich entstanden denken durch Acetylencondensation an zwei mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen unter Austritt von Wasserstoff. Lagern sich zwei Moleküle Acetylen an ein Molekül Benzol unter Wasserstoffverlust an in Diorthostellung, so entsteht Naphtalin. Aus diesem bildet sich Acenaphten durch Anlagerung von einem Molekül Acetylen in Diorthostellung unter Wasserstoffverlust, wobei der ausgetretene Wasserstoff zu Reduction des zuerst entstandenen, in der Hitze unbeständigen Acenaphtylens zu dem in der Hitze beständigeren Acenaphten dient. Schematisch dargestellt, würde sich die Condensationsweise des Naphtalins im Anschlusse an Jacobsen's Schemata etwa folgendermaassen ausnehmen:

---

[1]) Diese Berichte X, 853.

Naphtalin

Wiederholt sich beim Naphtalin die Anlagerung von zwei Molekülen Acetylen, so entsteht entweder Phenanthren oder Anthracen, ein drittes ist nicht möglich, und zwar ist Phenanthren, wenn man so will, die normale Fortsetzung der Naphtalincondensation und Anthracen die anormale, beides aber sind Diorthocondensationen, d. h. es ist nach dieser Gesetzmässigkeit Anthracen auf beiden Seiten Diorthoderivat.

Es soll nun damit natürlich nicht gesagt sein, dass z. B. alles im Theer vorkommende Anthracen durch Anlagerung von Acetylen an Naphtalin gebildet werde, es ist mir vielmehr sehr wahrscheinlich, dass ein Theil des Anthracens seine Anwesenheit einer Diorthotoluol-Toluolcondensation verdankt, wie wir es oben für das Phenanthren annahmen, oder vielleicht dem Zerfallen noch höherer Kohlenwasserstoffe wie es Zincke[1]) beobachtete.

Die Art der Condensation, der das Diphenyl seine Entstehung verdankt, scheint bei der Theerbereitung nur in sehr geringem Maasse stattzufinden, oder das Diphenyl geht unter geeigneten Bedingungen in Phenanthren und Fluoren über, wofür die beweisenden Experimente noch fehlen.

Bonn, den 27. Mai 1878.

---

309. R. Anschütz: Nachweis kleiner Mengen Fluoren neben Phenanthren und Anthracen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Man oxydirt 15 Gr. des auf Fluoren zu prüfenden Phenanthren- und Anthracengemisches, wie es gewöhnlich zur Darstellung von Phenanthrenderivaten benutzt wird mit saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure nach der Vorschrift von Fittig und Ostermeyer[2]). Unterwirft man nach sechsstündigem Kochen am Rückflusskühler das abfiltrirte Rohoxydationsprodukt einer Destillation mit Wasserdampf und lässt das mit Wasserdampf Uebergegangene aus Alkohol langsam krystallisiren, so scheiden sich allmählich neben unoxydirten Kohlenwasserstoffen, wenn Fluoren vorhanden war, compacte Krystalle von

[1]) Diese Berichte VII, 276.
[2]) Annalen 166, 368.

Diphenylenketon aus, die durch Auslesen leicht rein erhalten werden können. Auf diese Weise war es mir möglich in jedem der von mir auf Phenanthrenderivate verarbeiteten Rohmateriale Fluoren nachzuweisen.

Behandelt man in derselben Art die niedriger als Phenanthren, etwa von 280—310° übergehenden Rohtheere, so wurde unter sonst gleichen Verhältnissen viel mehr Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf aus dem Rohoxydationsprodukt abgetrieben, während es mir bis jetzt nicht möglich war aus den in Alkohol am leichtesten löslichen Theilen des Uebergegangenen, die sich in Form eines röthlichen Oeles ausschieden, Diphenylenketon krystallisirt zu erhalten. Doch ist hierüber die Untersuchung noch im Gange, da mir einer der durch Umkrystallisiren aus Alkohol aus den mit Wasserdampf übergetriebenen Körpern isolirten Kohlenwasserstoffe von den bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen verschiedene Eigenschaften zu haben scheint.

Bonn, den 27. Mai 1878.

---

310. R. Anschütz: Ueber Monobromphenanthren und Phenanthrenbibromid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Ebenso wenig wie es Hayduck [1]) gelang dem Monobromphenanthren bei mehrstündigem Kochen Bromwasserstoff zu entziehen, ist es mir gelungen diesen Zweck durch langandauerndes Erhitzen mit concentrirtester alkoholischer Kalilauge auf 170° zu erreichen und so das Monobromphenanthren in das dem Phenanthren entsprechende Tolan zu überführen. Das Bromatom verhält sich so als ob es an einem aromatischen Kerne stünde, was ja bisher durchaus noch nicht nachgewiesen ist, so wichtig die Entscheidung dieser Frage auch für die Lösung der Constitutionsfrage des Benzolkernes werden könnte.

Jedenfalls steht das Brom im Monobromphenanthren an derselben Stelle, an der das eine der Chinonsauerstoffatome sich befindet. Oxydirt man es nämlich in Eisessiglösung mit Chromsäure, so erhält man Brom freies Chinon, das im Falle reines Monobromphenanthren angewandt wurde, sich beim Schütteln vollkommen in einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Alkali löst. Die Oxydation geht wie es scheint noch leichter von Statten, wie bei dem Kohlenwasserstoff. Dem Monobromphenanthren Hayduck's, dessen Angaben über diesen Körper ich hinzufügen will, dass derselbe nicht nur unzersetzt

[1]) Annalen 167, 181.

sublimirt, sondern auch bei einer über 360° liegenden Temperatur unzersetzt destillirt, kommt also die Formel zu:

$$\begin{array}{c} C_6H_4 . CH \\ \vdots \qquad \vdots\!\!\vdots \\ C_6H_4 . CBr \end{array}$$

Nitrirt man Monobromphenanthren in Eisessig gelöst mit Salpetersäure unter Erwärmen, so scheidet sich bei einigermassen concentrirter Lösung des Bromphenanthrens schon in der Wärme ein Gemenge von wenigstens zwei Nitrokörpern in gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Fällt man nämlich nach vollendeter Reaction mit Wasser und behandelt die trockenen Nitroverbindungen mit Schwefelkohlenstoff oder mit Aether, so geht die heller gefärbte in Lösung und es bleibt ein rothgelber, vorläufig noch nicht näher untersuchter Körper zurück. Der in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Nitrokörper stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine unter dem Mikroskope homogen aussehende Substanz dar. Bei raschem Krystallisiren erhält man feine, durchsichtige Prismen, bei langsamem Krystallisiren wohlausgebildete, compacte Krystalle, die beim Zerreiben ein stark electrisches Pulver bilden, ausgezeichnet in langen Spiessen sublimiren und bei 195—196° schmelzen. Brombestimmungen führen zu der Formel eines Mononitrobromphenanthrens

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \quad . \quad CH \\ \vdots \qquad \vdots\!\!\vdots \\ C_6H_3(NO_2) . CBr \end{array}$$

Die Oxydationsprodukte, sowie besonders die Reductionsprodukte dieser sehr leicht zu erhaltenden Körper sollen genau untersucht werden um wo möglich ein Amidophenanthren zu gewinnen. Die von Japp und mir [1]) auf Phenanthrenchinon zuerst angewandte Oxydation mit Kaliumpermanganat habe ich auf einige bekannte substituirte Phenanthrene, sowie auf das von Ostermeyer [2]) beschriebene Dibromphenanthrenchinon und auf die daraus entstehende Dibromdiphensäure, um die Constitution dieser Körper sicher zu stellen, ausgedehnt, worüber ich bald Mittheilungen zu machen gedenke.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Monobromphenanthren bildet bekanntlich das Phenanthrenbibromid, welches man am leichtesten durch vorsichtiges Addiren von Brom zu in Aether gelöstem Phenanthren erhält wie dies Fittig und Ostermeyer [3]) angeben, eine Angabe, die Zetter [4]) entgangen zu sein scheint. Durch Umkrystallisiren aus trockenem Benzol kann man es leicht rein gewinnen. Mit essigsaurem Silber in Eisessiglösung zersetzt, spaltet sich vom Phenanthren-

[1]) Diese Berichte XI, 211.
[2]) Ebendaselbst VII, 1091.
[3]) Annalen 166, 363.
[4]) Diese Berichte XI, 169.

bibromid Bromwasserstoff ab, es entsteht Monobromphenanthren, zum wenigsten vorzugsweise. Meine Hoffnung so zu den Hydrobenzoïnäthern des Phenanthren zu gelangen haben sich nicht verwirklicht, doch wird der Versuch in Benzol-, Toluol- oder Xylollösung wiederholt werden. In Eisessig in der Kälte mit Salpetersäure behandelt, scheint ein Nitroprodukt des Bibromides zu entstehen.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Phenanthrenbibromid mit Cyankalium, so wird Phenanthren regenerirt. Ebenso behandelt ergiebt auch Stilbenbromid, aber viel langsamer Stilben. Eine Parallelreaction hierzu ist offenbar in gewissem Sinne die von Franchimont[1]) entdeckte Bildung der Diphenylbernsteinsäure aus Monobromphenylessigsäureäther mit Cyankalium. Der Unterschied zwischen beiden Reactionen ist nur der, dass bei der ersten eine intramolekulare, bei der zweiten eine extramolekulare Condensation stattfindet. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein festzustellen, ob die Condensation der Monobromphenylessigsäure zu Diphenylbernsteinsäure dadurch veranlasst wird, dass das Brom in der ersteren an demselben Kohlenstoffatom steht, mit dem bereits die Phenylgruppe verbunden ist. Um wo möglich diese Frage zu entscheiden unternahm ich es in Gemeinschaft mit Hrn. Kinnicutt die Einwirkung von Cyankalium auf die monogebromten Phenylpropionsäuren zu studiren, worüber seiner Zeit berichtet werden soll.

Bonn, den 28. Mai.

---

311. R. Anschütz u. L. Kinnicutt: Vorläufige Notiz über einen Versuch zur Darstellung der Phenylglycerinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die interessanten und durchaus noch nicht genügend studirten Zersetzungen, die die Glycerinsäure zeigt, veranlassten uns zum Vergleich das Studium der Phenylglycerinsäure aufzunehmen. Die einzige Literaturangabe, die wir über diese Säure finden konnten rührt von Glaser[2]) her und lautet:

„Phenylbioxypropionsäure, $C_9H_{10}O_4$ würde durch Zersetzung einer Lösung von Phenylmonobrommilsäure in verdünntem Ammoniak mit Silbernitrat in Form eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels erhalten. Das Silbersalz der Säure ist in Wasser wenig löslich und bildet aus feinen Nädelchen bestehende Flocken.“

Dieser Versuch ist von uns wiederholt worden, worüber wir seiner Zeit berichten werden, hier mögen einige Erfahrungen, die wir

[1]) Bull. soc. chim. 19, 106.
[2]) Z. f. Ch. 1867, 68.

auf einem anderen Wege zur Darstellung der Phenylglycerinsäure sammelten, eine Stelle finden.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Phenylglycerinsäure diente die Bibromzimmtsäure resp. deren Aether. Da sich indess die Bibromzimmtsäureäther durch Behandlung der Bibromzimmtsäure in Alkohol mit Salzsäure nur langsam bilden, so haben wir folgendes Verfahren eingeschlagen, das rascher zum Ziele führt. Wir stellen nämlich Zimmtsäureäther dar, die leicht Brom addiren und zersetzten die so erhaltenen Aether der Phenylbibromproprionsäure.

Ueber Zimmtsäureäther liegen alte Angaben von E. Kopp[1]) vor, der den Siedepunkt des Aethyläthers bei 263°, den des flüssigen Methyläthers bei 241° fand. Unsere Erfahrungen stimmen mit diesen Angaben nicht überein.

Zimmtsäuremethyläther, $C_6H_5.CH = CH.COOCH_3$ ist ein fester, weisser, bei 33.4° schmelzender Körper von sehr angenehmem Geruch, der einmal geschmolzen bei 29° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Den Siedepunkt fanden wir bei 263° (Quecksilber des Zincke-Geissler'schen Thermometers, das in Naphtalindampf 219° zeigte, ganz in Dampf gehüllt). Der Aether ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser.

Zimmtsäureäthyläther, $C_6H_5.CH = CH.COOC_2H_6$, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp. 271°.

Zimmtsäurenormalpropyläther, $C_6H_5.CH = CH.COOC_3H_7$, farblose Flüssigkeit. Sdp. 283—284°.

Da nun die Bromadditionsprodukte des Methyl- und Aethyläthers prachtvoll krystallisiren, so wollten wir im Interesse einer krystallographischen Vergleichung auch das Bibromadditionsprodukt des Propyläthers darstellen. Merkwürdiger Weise scheint sich dieser Körper bei der Bromirung anders zu verhalten und entweder überhaupt kein Brom addiren zu können, oder sich nur sehr schwierig damit zu vereinigen. Jedenfalls ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen ein krystallisirendes Bromprodukt daraus zu gewinnen.

Phenylbibrompropionsäuremethyläther,

$$C_6H_5.CHBr - CHBr.COOCH_3,$$

scheidet sich beim Zusetzen von Brom zu der ätherischen Lösung des Zimmtsäuremethyläthers bei leichter Abkühlung in Krystallen ab. Aus Aether umkrystallisirt wird er in farblosen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Schmp. 117°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser.

Phenylbibrompropionsäureäthyläther,

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.COOC_2H_5,$$

wird analog dem Methyläther aus Zimmtsäureäthyläther erhalten.

---

[1]) Annalen 60, 269.

Leicht löslich in den bekannten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Aether und Chloroform in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen. Schmp. 69°. Scheint beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung zu erleiden.

Eine Messung der Krystalle des Phenylbibrompropionsäuremethyl- und -äthyläthers wird Hr. Bodewig die Güte haben, zu übernehmen.

Mit dem ausführlichen Studium der Zersetzungen der Phenylbibrompropionsäureäther sind wir beschäftigt, und es ist uns gelungen, bereits einen Körper zu erhalten, dem wir als Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther ansprechen zu dürfen glauben, nicht nur seiner Bildungsweise nach, sondern auch, weil unsere Analysen scharf auf diesen Körper stimmen.

Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther,

$$C_6H_5CH(OC_6H_5CO).CH(OC_6H_5CO).COOC_2H_5,$$

wird nach dreitägigem Kochen einer Lösung von Phenylbibrompropionsäureäthyläther in Toluol mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberbenzoat erhalten. Von der gleichzeitig in nicht unbedeutenden Mengen gebildeten Benzoësäure lässt er sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, indem er schwer löslich ist, trennen. Wird in grossen, stark gestreiften Krystallen erhalten, die bei 109° schmelzen.

Bonn, den 29. Mai.

---

312. R. Anschütz und L. Kinnkutt: Addition von Bromwasserstoff mittelst einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

In der Hoffnung an ungesättigte Körper, die in Wasser unlöslich, in Eisessig aber löslich sind, Bromwasserstoff mittelst einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zu addiren, untersuchten wir zunächst die Löslichkeit des ersteren in letzterem. Bei gewöhnlicher Temperatur nahmen 200 Grm. Eisessig 137 Grm. Bromwasserstoff auf, bis Sättigung eintrat. In Molekulargewichte umgerechnet absorbiren also zwei Moleküle Eisessig etwa ein Molekül Bromwasserstoff.

Aethylen leiteten wir vergebens einen Tag lang durch diese Lösung, es war die Bildung von Bromäthyl nicht wahrzunehmen; dagegen fand auf Stilben entschieden eine Einwirkung statt. Denn die der Destillation unterworfene Reactionsflüssigkeit fing, nachdem der Eisessig bereits abdestillirt war, bei etwa 150° an lebhaft Bromwasserstoff zu entwickeln. Sehr leicht vereinigt sich auch in dieser Additionsflüssigkeit Zimmtsäure mit Bromwasserstoff. Beim Erkalten einer im zugeschmolzenen Rohr kurze Zeit im Wasserbad erwärmten Lö-

sung von Zimmtsäure in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig schieden sich Krystalle ab, die dem Schmelzpunkte, der Zersetzungserscheinung bei einer wenig höher liegenden Temperatur und der Analyse nach aus reiner Monobromhydrozimmtsäure bestanden. Wir sind damit beschäftigt zu untersuchen, in welchen Grenzen mit Hilfe einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig die Bromwasserstoffaddition stattfindet, und zwar hauptsächlich an ungesättigte Kohlenwasserstoffe und an die Aether ungesättigter Säuren. Sollte es uns möglich werden die Bromwasserstoffadditionsprodukte ungesättigter höherer Kohlenwasserstoffe auf diesem Wege darzustellen, so soll versucht werden in ihnen das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen, vermittelst der Silbersalze organischer Säuren und Verseifen der so entstehenden Aether.

Bonn, den 29. Mai.

---

313. Albert Atterberg: Ueber die Zersetzung des Holztheers in der Glühhitze.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In Heft 7 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte haben die HH. C. Liebermann und O. Burg, wie auch M. Salzmann und H. Wichelhaus über die Einwirkung der Hitze auf Braunkohlentheer ihre Erfahrungen mitgetheilt. Da die Resultate ihrer Untersuchungen mit den von mir vor einiger Zeit bei ähnlicher Behandlung des Fichtenholztheers gewonnenen gut übereinstimmen, habe ich darin Grund gefunden, über diese meine Untersuchung hier zu berichten.

Für die Untersuchung wurde der Theer und das weniger flüchtige Theeröl der „Holzöl"-Fabriken Schwedens benutzt. Diese Flüssigkeiten wurden in mit Coaks gefüllte eiserne Röhren allmählich eingeführt und die Röhren in gemauerten Oefen entweder nur bis zur anfangenden Rothgluth oder zur heftigen Rothglühhitze erhitzt. Der Theer und das Theeröl lieferte bei dieser Behandlung ganz ähnliche Resultate. Die verschiedenen Hitzegrade zeigten dagegen einen besonders grossen Einfluss auf die Produkte.

Bei heller Rothgluth wurde so ein Theer mit allen wesentlichen Bestandtheilen des Steinkohlentheers erhalten. Durch Fractioniren wurde daraus etwa 7 pCt. Benzol und Toluol extrahirt. Uebrigens war der Theer reich an Naphtalin, enthielt ziemlich viel Anthracen, aber wenig Phenole. Die Ausbeute dieses Theers war nur etwa 25 pCt. des Rohmaterials.

Bei anfangender Rothgluth wurde dagegen 50—60 pCt. der angewandten Substanz zurückgewonnen. Aus dem Produkt wurden theil-

weise durch wiederholte Fractionirungen folgende Verbindungen isolirt und näher studirt: 1) ein um 58° C. siedendes, durch verschiedene Einflüsse sich leicht polymerisirendes Oel in unbedeutender Menge; 2) etwa 10 pCt. Toluol, ein wenig Benzol enthaltend; 3) zwischen 190—220° siedende Phenole, aber nur wenig Phenylsäure; 4) 0.3 pCt. Anthracen, durch die Chromsäure-Methode als Anthrachinon isolirt. Naphtalin konnte darin nicht entdeckt werden.

Ueber die übrigen, bei diesen Versuchen entstandenen Produkte wurde keine nähere Untersuchung angestellt. Doch will ich bemerken, dass mit Ausnahme der unterhalb 80° siedenden Fractionen alle Antheile sich gut nitriren liessen. Unter den Produkten fanden sich daher nur aromatische Körper.

Aus den schon vorhandenen Thatsachen kann man jetzt schliessen, dass sämmtliche organische, wasserstoffreichere Körper bei der Temperatur der Rothgluth in aromatische Verbindungen übergehen. Die Ausbeute scheint sich zu verändern, theils nach dem Wasserstoffreichthum des angewandten Körpers, weil wasserstoffreichere Verbindungen mehr gasförmige Kohlenwasserstoffe liefern, theils nach der Zeit der Ueberhitzung, theils nach den angewandten Hitzegraden.

Schon aus den Arbeiten Berthelot's weiss man, dass ganz verschiedene aromatische Körper bei verschiedenen Temperaturen entstehen können. Aus dem Obigen erhellt es, dass Naphtalin den höheren Hitzegraden gehört; die Phenole scheinen aber hauptsächlich bei niedriger Hitze gebildet zu werden. Aehnliches findet sich gewiss bei anderen aromatischen Verbindungen wieder, und es wäre zu wünschen, dass ausführlichere Arbeiten über die Einwirkung der verschiedenen Hitzegrade auf die organischen Verbindungen vorgenommen würden.

314. Albert Atterberg: Naphtalinchloride.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In dem Heft 7 dieses Jahrgangs findet sich ein Aufsatz von Hrn. E. Fischer über einige Naphtalinchloride. Da ich die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin wiederholt studirt und vergebens mich bemüht habe, das β-Naphtalintetrachlorid zu isoliren, glaube ich mich berechtigt, die Existenz dieses von Hrn. Fischer wiederaufgestellten Chlorids etwas anzuzweifeln. Nach meiner Erfahrung kann man bei den Naphtalinverbindungen nimmer sicher sein, einen wirklich einfachen Körper unter der Hand zu haben, wenn man nicht bei dem Umkrystallisiren desselben einen constanten Schmelzpunkt erreicht hat und bisweilen auch dann sogar kaum.

Hr. Fischer giebt aber die Schmelzpunkte seiner Verbindungen ein wenig unbestimmt an, z. B. bei dem Chlornaphtalindichlorid 176 bis 180°. Von den Krystallformen findet sich nichts erwähnt.

---

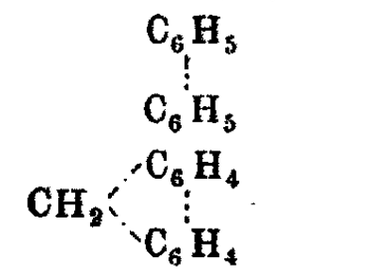
315. Albert Atterberg: Ueber Fluoranthen.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Fittigs interessante Entdeckung eines neuen, wohlcharakterisirten Kohlenwasserstoffs in dem Steinkohlentheer, des Fluoranthens, vervollständigt eine schöne, wie es scheint bisher wenig beobachtete Serie von aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche aus folgenden Gliedern besteht:

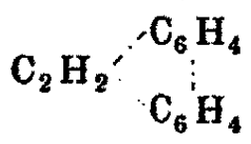
$C_{12}H_{10}$ Diphenyl,
$C_{13}H_{10}$ Fluoren,
$C_{14}H_{10}$ Phenanthren,
$C_{15}H_{10}$ Fluoranthen,
$C_{16}H_{10}$ Pyren.

Welche Auffassung der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe die Existenz der Serie am einfachsten erklärt, ist wohl nicht schwer zu finden. Da aber Hr. Fittig jetzt eine wie es mir scheint, weniger wahrscheinliche Formel seines neuen Kohlenwasserstoffs aufgestellt hat, erlaube ich mir ihm vorzugreifen und durch folgende Formeln die Serie zu erklären zu suchen.

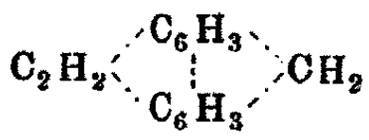


Diphenyl,

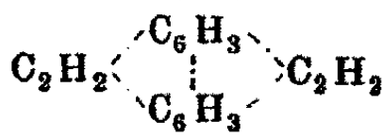
Fluoren,



Phenanthren,

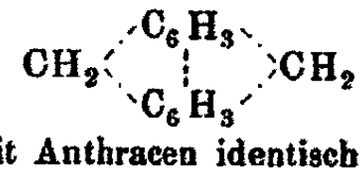


Fluoranthen,



Pyren.

Ein Glied fehlt indessen in der Serie, nämlich



welches nicht mit Anthracen identisch sein sollte.

Hoffentlich werden die Untersuchungen Fittigs diese neuen Formeln für Fluoranthen und Pyren bestätigen.

316. P. Lauterbach: Ueber eine neue Bildungsweise des Nitroäthans.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Eine Reihe von mir jüngst im Auftrage des Hrn. Prof. Victor Meyer angestellter Versuche zeigten, dass der bisherigen Darstellungsweise der Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe aus Alkyljodür und Silbernitrit noch eine neue hinzuzufügen sei.

Unterwirft man nämlich äquivalente Mengen äthylschwefelsauren Kaliums und salpetrigsauren Natriums der trocknen Destillation, so erhält man, während Ströme eines mit fahler Flamme brennenden Gases (Aethylnitrit) entweichen, ein wässriges und ein öliges Destillat. Das erstere riecht intensiv nach Aldehyd; aus dem Oel lässt sich durch Fractionirung leicht reines Nitroäthan gewinnen, dessen Menge indessen nicht über 6 pCt. der theoretischen beträgt, so dass die Reaction nicht als Darstellungsmethode anzusehen ist. Die Ausbeute ist nahezu dieselbe, wenn kleinere oder grössere Mengen auf ein Mal (bis 500 Gr.) destillirt werden. Das Nitroäthan wurde durch seinen Siedepunkt, sowie die Ueberführung in die schön krystallisirte Nitrolsäure charakterisirt.

Zürich, Laborat. d. Prof. V. Meyer, 31. Mai 1878.

---

317. Edgar J. Smith: Ueber eine Dichlorsalicylsäure und einige Abkömmlinge der bei 172° C. schmelzenden Monochlorsalicylsäure.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Vor drei Jahren beschrieb Rogers (Inaugural-Dissertation, Göttingen 1875) eine Dichlorsalicylsäure, die er durch Einleiten von einer berechneten Menge Chlor in eine essigsaure Lösung der gewöhnlichen Salicylsäure erhielt.

Die Säure wurde ins Barytsalz übergeführt und dies nach mehreren Umkrystallisationen mit Salzsäure behandelt, wobei man die freie Säure wieder erhielt. In reinem Zustande schmilzt diese Säure bei 224° C. In grossen Quantitäten heissem Wasser ist sie löslich und daraus scheidet sie sich nach dem Erkalten in weissen Nadeln aus.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

Baryt-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Ba + 5H_2O$. Lange, weisse Nadeln.

Kalium-Salz $C_6H_2Cl_2OHCOOK$. Kurze, weisse Nadeln.

Kupfer-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Cu$. Ein in Wasser unlösliches, grünes Pulver.

Auf dieselbe Weise wie Rogers versuchte ich die obige Säure zu erhalten, erhielt jedoch eine davon verschiedene Säure. Gereinigt

schmilzt diese Säure bei 214° C. Unter theilweiser Zersetzung wird sie sublimirt. In heissem Wasser ist sie vollständig löslich, und krystallisirt daraus in baumförmigen Flocken. Mit rauchender Salpetersäure giebt sie keine Nitroderivate. Ihr Barytsalz besitzt 3 Mol. Wasser und das Kupfersalz ist ein schwarzes Pulver, das von grossen Quantitäten Wasser aufgelöst wird.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

Barium-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Ba + 3H_2O$. Lange, fast farblose Nadeln, die zuweilen zu grossen Büscheln vereinigt sind. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich.

Kalium-Salz $C_6H_2Cl_2OHCOOK$. Farblose Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. In Wasser leicht löslich.

Natrium-Salz $C_6H_2Cl_2OHCOONa$. Dieses Salz scheidet sich aus einer concentrirten, wässrigen Lösung in breiten, fast farblosen Nadeln aus. In kaltem Wasser ist das Salz leicht löslich.

Magnesium-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Mg$. Aus der wässrigen Lösung schied sich das Salz nach langem Stehen in kleinen, weissen Krystallen aus, die in Wasser leicht löslich sind.

Blei-Salz $C_6H_2Cl_2OCOOPb$. Bildet ein weisses, unlösliches Pulver.

Ich habe auch folgende Aether untersucht:

Dichlorsalicylsäure-Methyläther $C_6H_2Cl_2OHCOOCH_3$. Das entsprechende Silbersalz wurde mit einem bedeutenden Ueberschuss von Jodmethyl in eine böhmische Glasröhre eingeschlossen und etwa zwei Stunden auf 135° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit heissem Alkohol behandelt. Das Jodsilber wurde abfiltrirt und der Aether aus dem Filtrat gewommen. In Alkohol ist dieser Aether ziemlich schwer löslich, und scheidet sich daraus in langen Nadeln aus. Diese Nadeln zeigen schöne Lichtbrechung. Die Verbindung schmilzt bei 142° C. Mit Wasser gekocht wird der Aether zersetzt.

Dichlorsalicylsäure-Aethyläther $C_6H_2Cl_2OHCOOC_2H_5$. Schöne, farblose Nadeln, die bei 47° C. schmelzen. In heissem Alkohol leicht löslich.

Dichlorsalicylsäure-Isobutyläther $C_6H_2Cl_2OHCOOCH_2CH(CH_3)_2$. Kleine, weisse Nadeln, die bei 188° schmelzen. In Alkohol leicht löslich, im Wasser unlöslich.

Dichlorsalicylsäureamid $C_6H_2Cl_2OHCONH_2$. Weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 209° C. In Alkohol leicht löslich.

Neben der oben besprochenen Dichlorsäure entstand immer eine Monochlorsalicylsäure, die sich leicht als die schon früher beschriebene Säure von Hübner und Brenken (diese Berichte VI, 174) er-

kennen liess. Aus Wasser krystallisirte diese Verbindung in langen, farblosen Nadeln, die bei 172° C. schmolzen.

Hr. John Macchall und ich haben folgende neue Abkömmlinge dieser Säure näher untersucht:

Monochlorsalicylsaures Lithium $C_6H_3ClOHCOOLi + 2H_2O$. Grosse, breite, farblose Blättchen, welche zu Büscheln vereinigt sind. Leicht löslich in Wasser.

Monochlorsalicylsaures Kalium $C_6H_3ClOHCOOK$. Lange, farblose Nadeln, die in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind.

Monochlorsalicylsaures Natrium $C_6H_3ClOHCOONa$. Kurze, gelbgefärbte Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Monochlorsalicylsäure-Methyläther $C_6H_3ClOHCOOCH_3$. Dieser Aether krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die den Schmelzpunkt 48° C. zeigten. Der Aether ist in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Monochlorsalicylsäure-Aethyläther $C_6H_3ClOHCOOC_2H_5$. Kleine, farblose Nadeln, die meistens sternförmige Gruppen bildeten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 110° C.

Monochlorsalicylsäure-Acetäther $C_6H_3ClOHCOO.OC.CH_3$. Dunkel gefärbte Nadeln, die bei 149° C. schmelzen. In Alkohol ist dieser Körper sehr leicht löslich.

Monochlorsalicylsäureamid $C_6H_3OHClCONH_2$. Erhalten durch Erhitzen des entsprechenden Methyläthers mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren. Nadelartige Krystalle, die bei 222—223° schmelzen. In Alkohol ist diese Verbindung leicht löslich.

Monochlornitrosalicylsäure-Amid $C_6H_2NO_2ClOHCONH_2$. Diese Verbindung stellt gelbgefärbte Nadeln dar. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 192°. In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich.

Kalium-Monochlornitrosalicylsäure-Amid $C_6H_2ClNO_2OKCONH_2$. Lange, röthlich gelbgefärbte Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Barium-Monochlornitrosalicylsäure-Amid $(C_6H_2ClNO_2O.CONH_2)_2Ba$. Kurze, dicke, blutrothe Nadeln. Das Salz löst sich nur in grossen Quantitäten heissen Wassers auf.

Philadelphia, 22. Mai 1878.

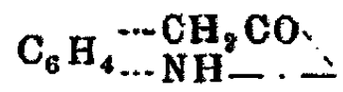
Chem. Univ.-Laborat. von Pennsylvanien.

318. Adolf Baeyer: Synthese des Isatins und des Indigblaus.

[Aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München[1]).]

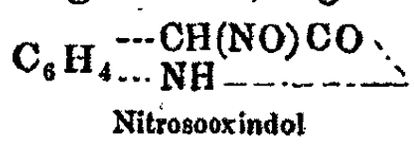
(Eingegangen am 6. Juni.)

In der Mittheilung über die „Synthese des Oxindols“[2]) habe ich gezeigt, dass dieser Körper identisch mit Orthoamidophenylessigsäure ist, und dass ihm daher die Formel

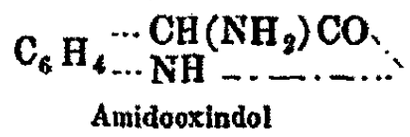


zukommt. Um die Synthese des Isatins zu bewerkstelligen, ist es daher nur noch nöthig, den Weg, welcher vom Isatin zum Oxindol geführt hat, in umgekehrter Richtung zu durchlaufen, das heisst die CH_2-Gruppe durch Oxydation in CO umzuwandeln. Da dieses auf directem Wege nicht gelingen wollte, wurde versucht das CH_2 durch Einführung von Cl oder Br leichter angreifbar zu machen.

Alle Versuche in dieser Richtung scheiterten indessen und sind auch jetzt überflüssig geworden. Das von mir und Knop beschriebene Nitrosooxindol enthält nämlich die Nitrosogruppe an der gewünschten Stelle, und oxydirt man das daraus gewonnene Amidooxindol mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder auch mit salpetriger Säure, so erhält man ganz glatt Isatin, folgenden Formeln entsprechend:



Nitrosooxindol



Amidooxindol

Isatin

Dass die Nitrosogruppe im Nitrosooxindol in der fetten Seitenkette sitzt, ist sehr beachtenswerth und liefert einen neuen Beweis für die grosse Aehnlichkeit im Verhalten der Isatin- und der Alloxangruppe, da der Malonylharnstoff zu der Violursäure in derselben Beziehung steht, wie das Oxindol zum Nitrosooxindol.

Durch die synthetische Darstellung des Isatins ist nun auch das Problem der künstlichen Darstellung des Indigblaus aus dem Steinkohlentheer gelöst, da ich schon vor längerer Zeit mit Emmerling das Isatin in Indigblau übergeführt habe. Neuere Versuche, welche indessen noch ganz vorläufiger Natur sind, zeigen übrigens, dass man auch aus der Hydrindinsäure und dem Amidooxindol mit Hülfe von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid Indigblau gewinnen kann.

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Akademie am 1. Juni d. J.

[2]) Diese Berichte XI, 582.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den Herren J. B. Burkhardt und W. Suida für die eifrige und erfolgreiche Unterstützung zu danken, welche sie mir bei der Ausführung der für die Erreichung dieses so lange angestrebten Zieles nothwendigen Arbeiten gewährt haben.

---

319. Th. Diehl u. V. Merz: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 7. Juni.)

Benzoloxychinone, ohne weitere Substituenten im Benzolmolekül als den Sauerstoff, sind noch unbekannt.

Erhitzt man übrigens das Amidodiimidoresorcin mit verdünnter Salzsäure auf etwa 170°, so entsteht neben Salmiak ganz glatt eine krystallinische und stark tingirende Substanz, welche aus Weingeist umkrystallisirt wurde und nun die Zusammensetzung des Trioxychinons, $C_6 H_4 O_5$, aufwies.

Aehnlich wie diese Trioxyverbindung lassen sich auch andere Oxychinone erlangen.

Versuche, das Diacetylresorcin in Tetranitroresorcin überzuführen, welche Hr. L. Meyer übernommen hat, lieferten nicht dieses, sondern neben noch intacter Styphninsäure (bez. deren Diacetat) in Wasser lösliche, farblose Krystalle einer aciden Substanz, welche den Fettkörpern anzugehören scheint. Vielleicht lässt sich das Tetranitroresorcin oder ein anderes Pernitrophenol aus den zustehenden gesättigt alkylirten Phenolen gewinnen, um so incl. das Material zum Peroxybenzol in den Händen zu haben.

Ein Näheres über die hier angedeuteten Untersuchungen wird späterer Mittheilung vorbehalten.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, im Juni.

---

320. G. Lunge: Ueber die salpetrigen Gase aus Salpetersäure und Stärke und diejenigen in den Schwefelsäurekammern.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Annahme behauptet Hr. Otto N. Witt (diese Berichte XI, Seite 756), dass die salpetrigen Dämpfe, welche durch die Oxydation von arseniger Säure oder von Stärke und anderen organischen Substanzen mittelst Salpetersäure entstehen, nur wenig Salpetersäureanhydrid $N_2 O_3$ enthalten und vielmehr der Hauptsache nach aus Stickstofftetraoxyd $N_2 O_4$ bestehen. Da mit dieser Annahme die Resultate vieler vor mir seit einiger Zeit gemachter Versuche und Bestimmungen nicht zu vereinbaren waren,

so habe ich die Sache noch einmal untersucht und gefunden, dass die von mir aus Stärke und Salpetersäure erhaltenen Dämpfe jedenfalls die Zusammensetzung N_2O_3, nicht N_2O_4 oder NO_2 hatten. Es ist damit natürlich nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Versuchsbedingungen andere Resultate erhalten werden würden, und füge ich daher hinzu, dass ich die salpetrigen Dämpfe durch Eintropfenlassen einer Salpetersäure von 1.33 Vol.-Gew. (bei 20° C.) zu dicker Stärkemilch unter Erwärmen auf dem Wasserbade darstellte; diese Methode dürfte wohl von der gewöhnlich für diesen Zweck angewendeten sehr wenig abweichen. Wenn man diese Dämpfe in reine Schwefelsäure von 1.75 Vol.-Gew. leitet, so werden sie ohne Gasentwickelung verschluckt; die resultirende „nitrose" Säure enthält den Stickstoff nur in Form von Nitrosulfonsäure $SO_2(OH)(NO_2)$, welche durch directe Vereinigung von $2SO_2(OH)_2$ mit N_2O_3 unter Austritt von H_2O entsteht. Dies wird bewiesen durch folgende analytische Daten (die angewendeten analytischen Methoden sind von dem Verfasser in diesen Berichten X, S. 1077 und XI, S. 436 beschrieben worden). 20 Cc. Halbnormal-Chamaeleonlösung verbrauchten 11.7 resp. 11.85 Cc. der nitrosen Schwefelsäure; folglich enthielt diese in 1 Cc. $\frac{380}{23.55} = 16.13$ Mgr. N_2O_3. Mit 75 Cc. Eisenvitriollösung (= 45.9 Cc. Chamaeleonlösung) versetzt, im Kolben mit Kautschukventil bis zur völligen Austreibung des Stickoxyds gekocht, erkaltet, mit Chamaeleonlösung zurücktitrirt, verbrauchte man noch 15.8 Cc. Chamaeleon. Der verbrauchte Eisenvitriol entspricht mit 30.1 Cc. Chamaeleon, statt 30.0, wie die aus dem N_2O_3 entstandene N_2O_5 es verlangt hätte, und bleibt somit nur 0.1 für etwa schon von vornherein vorhandene und auf N_2O_4 zurückzuführende Salpetersäure übrig.

Dieses Resultat wird vollkommen bestätigt durch die auf völlig unabhängigem Wege mittelst des „Nitrometers" gewonnenen Resultate, wobei sämmtliche Stickstoffsäuren als Stickoxyd NO auftreten müssen; diese in wenigen Minuten auszuführende Bestimmung (vgl. diese Berichte XI, S. 436) ist wegen ihrer grossen Bequemlichkeit und Genauigkeit sehr zu empfehlen: natürlich muss man dann aber die zu gebrauchende 1 Cc. Pipette sehr genau calibriren. Es wurden erhalten aus 1 Cc. der Nitrose 10.8 Cc. Gas bei 20.2° und 714.5 Mm. Luftdruck, also corrigirt 9.45 Cc. NO; in einem zweiten Versuche 10.9 Cc. bei 23° und 713.7 Mm. Druck = 9.44 Cc. corrigirt. Auf N_2O_3 berechnet ergiebt dies 16.06, was mit dem Resultat der Chamaeleontitrirung genau stimmt, und beweist, dass keine höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs vorhanden waren.

Es könnte nun meiner Untersuchungsmethode noch immer vorgeworfen werden, dass möglicherweise die salpetrigen Gase bei der

Absorption in concentrirter Schwefelsäure sich so verändern, dass auch aus N_2O_4 resp. aus N_2O_5 nur Nitrosulfonsäure entstünde. In diesem Falle müsste sich aber nothwendigerweise während der Absorption Sauerstoffgas entwickeln, was, so viel ich weiss, nie und sicher nicht von mir beobachtet worden ist. Diese Frage liess sich jedoch nur dadurch völlig klar stellen, dass man ein, mit Sicherheit als N_2O_4-haltig anzusehendes, Gas der Absorption durch Schwefelsäure unterwarf. Es wurde hierzu das durch Erhitzen von Bleinitrat entwickelte und gewöhnlich als Untersalpetersäureanhydrid N_2O_4 angesprochene Gas benutzt. Die Chamaeleonbestimmung ergab hier für 20 Cc. Chamaeleon 15.9 — 15.9, für 10 Cm. 7.95 Cc. nitrose Säure also völlig übereinstimmend für 1 Cc. der Säure $\frac{190}{15.9} = 11.95$ Mgr. N_2O_3. Die Flüssigkeit (aus 10 Cc. Chamaeleon und 7.95 Cc. Säure) mit 75 Cc. Eisenvitriollösung (= 45.9 Cc. Chamaeleon) im Ventilkolben gekocht und zurücktitrirt, verbrauchte 17.0 Chamaeleon; es war also Eisenvitriol äquivalent mit 45.9 — 17.0 = 28.9 Cc. Chamaeleon reducirt worden, und da die anfänglich angewendeten 10 Cc. Chamaeleon jetzt 15 Cc. entsprechen so bleiben noch 13.9 Cc. Chamaeleon für von vornherein vorhandene Salpetersäure. Es waren also in der nitrosen Säure auf 100 Mol. N_2O_3 93 Mol. N_2O_5, oder ursprünglich in dem Gase auf 100 Mol. N_2O_4 3.8 Mol. N_2O_3 vorhanden.

Das Nitrometer ergab aus 1 Cc. Säure 15.9 Cc. Gas bei 21.5° und 713.7 Mm = 13.85 Cc. corrigirt; ferner 16.0 Cc. bei 20.5° und 713.7 Mm. = 13.85 Cc. corrigirt; dies würde 23.65 Mgr. N_2O_3 entsprechen; da aber nach dem Resultat der Chamaeleontitrirung nur 11.95 Cc. N_2O_3 vorhanden waren, so ergiebt sich hieraus das Molekularverhältniss in der Nitrose = 100 N_2O_3 : 97 N_2O_5 oder in dem ursprünglichen Gase 100 Mol. N_2O_4 : 1.6 Mol. N_2O_3. Dieses Resultat ist zwar nicht absolut übereinstimmend mit dem vorigen, was vermuthlich davon herrührt, dass bei der Behandlung mit Eisenvitriol nicht lange genug gekocht worden war; immerhin ergiebt sich aber daraus mit völliger Bestimmtheit, dass das durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnene Gas wirklich fast genau die Zusammensetzung N_2O_4 hat und dass man dessen Analyse durch Absorption in concentrirter Schwefelsäure vornehmen kann. Damit ist auch die Gültigkeit derselben analytischen Methode für den ersten Fall, und folglich die Thatsache erwiesen, dass das aus Salpetersäure und Stärke in der oben beschriebenen Weise entwickelte Gas so gut wie reines Salpetrigsäureanhydrid ist.

Vorstehende Untersuchung scheint mir auch einen Rückschluss auf die noch immer streitige Frage zu gestatten, welche Oxydationsstufe des Stickstoffes, ob N_2O_3 oder N_2O_4, eigentlich in einer normal arbeitenden Bleikammer vorhanden ist.

Die Untersuchung einer grösseren Anzahl von Fabrik-Nitrosen (aus Uetikon, Mannheim, Dieuze u. s. w.) hat mir stets das Resultat ergeben, dass in denselben nur Spuren von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffes als N_2O_3 vorhanden sind. Nur bei schlechtem Betriebe, namentlich bei zu grossem Sauerstoffüberschuss und zu viel Dampf in der letzten Kammer, findet man solche höhere Oxydationsstufen in grösseren Mengen, wenn nämlich die analytischen Methoden wirklich zuverlässige sind (vgl. diese Berichte X, S. 1078). Es scheint demnach, als ob bei normalem Kammergange in der Kammer-Atmosphäre fast nur N_2O_3, aber kein N_2O_4 enthalten sei, denn die Gegenwart des Letzteren würde sich bei seinem Durchgange durch den Gay-Lussac-Thurm verrathen. Diese Ansicht stimmt auch vollständig zu der zuerst von Cl. Winkler ausgesprochenen und von mir (Dingler's Journal CCXXVIII, 80) bestätigten Thatsache, dass aus einem Gemenge von Stickoxydgas und atmosphärischer Luft, selbst bei grossem Ueberschusse der letzteren, in Gegenwart von Schwefelsäure nur salpetrige Säure entsteht; Schwefelsäure ist ja aber in der Kammer überall, nicht nur am Boden, sondern auch in Tröpfchenform als Nebel in der Kammeratmosphäre enthalten. Nur wenn unrichtig gearbeitet, also z. B. in der letzten Kammer so gut wie gar keine Schwefelsäure gebildet wird (wie es leicht vorkommt), fehlt jene Bedingung, und kann dann auch N_2O_4 in grösserer Menge entstehen. Namentlich tritt dieses auch ein, wenn in der letzten Kammer zu viel Feuchtigkeit vorhanden ist; man findet dann in deren Säure oft beträchtliche Mengen von Salpetersäure, was bei normaler Concentration und Luftzufuhr nicht vorkommt.

Es wird allerdings angeführt, dass das durch Kälte condensirte Salpetrigsäureanhydrid über 0° in eine Mischung gleicher Volumina von NO und NO_2 zerfalle. Diese Frage hätte an und für sich nur theoretisches Interesse; denn es kann nicht geläugnet werden, dass in Bezug auf chemische Reactionen das Gas sich ebenso wie das Anhydrid der salpetrigen Säure verhält. In Lösungen von Alkalien geleitet, bildet es z. B. Nitrite. Aber es scheint mir, dass jenes Zerfallen nur sehr unvollständig sein könne und dass wenigstens das durch direkte Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff oder das aus Salpetersäure und Stärke dargestellte Gas in der That eine einheitliche Verbindung N_2O_3, nicht ein Gemenge von NO und NO_2 sei. Stickoxyd ist nämlich bekanntlich fast gar nicht löslich in concentrirter Schwefelsäure und Untersalpetersäureanhydrid giebt damit, wie längst bekannt und oben nochmals erwiesen, eine Lösung, welche sich wie ein Gemenge von salpetriger und Salpetersäure verhält; wenn also die gemischten Gase in Schwefelsäure geleitet werden, so müsste Stickoxyd entweichen und das eben erwähnte Gemenge in der Schwefelsäure gelöst bleiben. Dieses ist nun ganz sicher nicht der Fall, wenn

man die salpetrigen Dämpfe obiger Entstehungsweisen vor sich hat; man könnte aber noch immer behaupten, dass in diesem Falle, ebenso wie bei der Einwirkung auf Alkalien, NO und NO_2 erst zu N_2O_3 zusammentreten, wenn sie in Berührung mit der Schwefelsäure kommen. Selbst diese Annahme ist jedoch ausgeschlossen, wenn wir uns die Atmosphäre einer normal arbeitenden Bleikammer vergegenwärtigen. Wenn hier nicht N_2O_3, sondern nur NO und NO_2 vorhanden wäre, so müsste der stets im Ueberschuss vorhandene Sauerstoff ja das NO ebenfalls zu NO_2 oxydiren, und wir würden eben, wenn die Austrittsgase in dem Gay-Lussac-Thurme durch Schwefelsäure geleitet werden, nicht eine Lösung erhalten, welche wesentlich Nitrosulfonsäure enthält, sondern eine solche, welche gleiche Aequivalente von dieser und von Salpetersäure enthält. Das Letztere ist nun eben nicht der Fall, und es bleibt somit die Wahrscheinlichkeit bestehen, dass das Salpetrigsäureanhydrid als solches auch im gasförmigen Zustande existirt.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechnikums.

---

321. E. Schulze und J. Barbieri: Leucin aus Kürbiskeimlingen.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Wir haben früher gezeigt[1]), dass aus Kürbiskeimlingen Glutaminsäure, Asparaginsäure und Tyrosin gewonnen werden kann; es ist uns schliesslich gelungen, aus denselben einen stickstoffhaltigen Körper abzuscheiden, welcher vollkommen das Verhalten des Leucins zeigt. Derselbe schied sich aus den Mutterlaugen vom Tyrosin in weichen, unkrystallinischen Massen aus; nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Weingeist zeigte er unter dem Mikroskop die gewöhnliche Form des nicht ganz reinen Leucins (kuglige, radial gestreifte, aus feinen Nadeln bestehende Aggregate). In trocknem Zustande bildete er eine kreideweisse, in Wasser und in kochendem Weingeist ziemlich leicht lösliche, mit Wasser sich nur langsam benetzende Masse. Beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimirte er und entwickelte er Amylamin ähnlich riechende Dämpfe; er gab ferner die Scherer'sche Leucin-Reaction. Seine wässrige Lösung löste in der Hitze Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe; einige Zeit nach dem Erkalten schied sich eine schwerlösliche Kupferverbindung in kleinen Schuppen aus. Nach diesem Verhalten dürfen wir den fraglichen Körper wohl für Leucin erklären[2]). Er fand sich nur in sehr geringer Menge in den Keimlingen vor.

---

[1]) Diese Berichte X, 199 und XI, 710.

[2]) Derselbe war frei von Tyrosin.

In Betreff des Vorkommens von Tyrosin in den Kürbiskeimlingen ist noch nachzutragen, dass wir diesen Körper aus vier verschiedenen Vegetationen von Keimlingen erhielten; er trat also (wenigstens bei der Keimung der für unsere Versuche benutzten Sorte von Kürbissamen) als constantes Produkt auf. Bei Verarbeitung einer dieser Vegetationen bestimmten wir die abscheidbare Tyrosin-Menge: 1 Kilo frische Keimlinge (mit 50—60 Gr. Trockensubstanz) lieferte ca. 0.15 Gr. Tyrosin.

Zürich, agricultur-chem. Laborat. des Polytechnicums.

---

322. E. Schulze: Ueber die Bildung von schwefelsauren Salzen bei der Eiweisszersetzung in Keimpflanzen.

(Eingegangen am 6. Juni.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich erwähnt, dass in Lupinenkeimlingen mit dem Fortschreiten der Keimung der Gehalt an schwefelsauren Salzen beträchtlich zunimmt und ich habe daran die Vermuthung geknüpft, dass es der Schwefel der während der Keimung zerfallenen Eiweissstoffe ist, auf dessen Kosten die Schwefelsäure sich bildet. Eine Stütze für diese Annahme war darin zu finden, dass bei Keimlingen, welche 12—15 Tage lang im Dunkeln vegetirt hatten, die während der Keimung gebildete Schwefelsäure-Menge annähernd mit derjenigen Quantität übereinstimmte, welche aus dem Schwefel der zur Zersetzung gelangten Eiweissstoffe hätte entstehen können[2]).

Es erschien wünschenswerth, die Frage noch einer weiteren Prüfung zu unterwerfen[3]). Wenn die obige Vermuthung berechtigt war, so liess sich erwarten, dass auch in anderen Pflanzenkeimlingen gleichzeitig mit der Eiweisszersetzung Schwefelsäurebildung stattfinden werde. Einige unter Mitwirkung von J. Barbieri ausgeführte Versuche zeigten denn auch, dass Wickenkeimlinge, welche 3 Wochen lang bei Lichtabschluss vegetirt hatten, mehr Sulfate enthielten, als die ungekeimten Samen und dass auch in diesem Falle sich ungefähr so viel Schwefelsäure gebildet hatte, wie aus dem Schwefel der zerfallenen Eiweissstoffe entstehen konnte[4]); dass ferner auch in

---

[1]) Diese Berichte IX, 1314. Ausführlicher in den Landwirthsch. Jahrbüchern, herausgegeben von v. Nathusius und Thiel V, 821.

[2]) In Betreff des Zahlenmaterials, welches der zu diesem Resultat führenden Rechnung zu Grunde liegt, muss auf die citirte ausführlichere Abhandlung verwiesen werden.

[3]) Namentlich deshalb, weil die Lupinen-Samen neben Eiweissstoffen noch schwefelhaltige Verbindungen andrer Art enthielten, welche möglicherweise an der Schwefelsäurebildung betheiligt waren.

[4]) Nach einer Berechnung, welche freilich nur auf approximative Richtigkeit Anspruch machen kann.

Kürbiskeimlingen während der Keimung eine Zunahme der Sulfate erfolgt.

Auch in Lupinenkeimlingen verschiedenen Alters wurden noch einige Bestimmungen ausgeführt. Aus denselben ergab sich, dass in den ersten Keimungsstadien eine Uebereinstimmung zwischen der, dem Schwefel des zerfallenen Eiweisses entsprechenden und der wirklich gebildeten Schwefelsäuremenge nicht stattfindet. In 7tägigen Keimlingen hatte sich z. B. nur etwa halb so viel Schwefelsäure gebildet, als aus dem Schwefel der zersetzten Eiweissstoffe hätte entstehen können; 4tägige Keimlinge enthielten kaum mehr Sulfate, als die ungekeimten Samen, obwohl in ihnen schon eine bemerkliche Eiweisszersetzung stattgefunden hatte (wie aus ihrem Asparagingehalt zu schliessen war). Je älter aber die Keimlinge waren, desto mehr näherte sich die während der Keimung gebildete Schwefelsäuremenge der dem Schwefel des zerfallenen Eiweisses entsprechenden Quantität [5]).

Diese Erscheinung ist nicht schwer zu erklären. Wenn es der in den Keimlingen vorgehende Oxydationsprocess wäre, welcher die Ursache für den Eiweisszerfall bildete, so könnte man vielleicht erwarten, dass Eiweisszersetzung und Schwefelsäure-Bildung einander proportional verliefen. Wahrscheinlich zerfallen ja aber die Eiweissstoffe (ebenso wie die stickstofffreien Reservestoffe der Samen) während der Keimung unter dem Einfluss von Fermenten. Man muss also annehmen, dass der Zerfall der genannten Samenbestandtheile das Primäre, die Oxydation der Zerfallsprodukte durch den von aussen aufgenommenen Sauerstoff erst ein secundärer Vorgang ist. Mit dieser Anschauung stehen die über Schwefelsäure-Bildung in Lupinenkeimlingen gemachten Beobachtungen in vollkommenem Einklang. Sie deuten darauf hin, dass bei dem Eiweisszerfall zunächst eine schwefelhaltige Atomgruppe abgespalten wird, welche später allmählich der Oxydation verfällt. Während der ersten Keimungsstadien scheint die Eiweisszersetzung rascher zu verlaufen, als die Oxydation der abgespaltenen S-haltigen Atomgruppe; später verlangsamt sich der Eiweisszerfall, während vermuthlich die Oxydation an Intensität zunimmt; deshalb nähert sich bei längerer Keimungsdauer die Menge der entstandenen Schwefelsäure immer mehr der dem Schwefel des zerfallenen Eiweisses entsprechenden Quantität.

---

[5]) Bei 24tägiger Keimungsdauer hatten sich pro 100 Th. Samen-Trockensubstanz 1.066 Th. Schwefelsäure (als Anhydrid in Rechnung gestellt) gebildet, während der S der gleichzeitig zerfallenen Eiweissstoffe 1.068 Th. liefern konnte. Die in diesem Falle gebildete Schwefelsäure-Menge war grösser, als diejenige Quantität, welche aus dem Schwefel der neben Eiweiss noch vorhandenen S-haltigen Stoffe hätte entstehen können, auch wenn letztere ihrer ganzen Menge nach zur Oxydation gelangt wären.

In den späteren Keimungsstadien scheint also der Schwefelsäure-Gehalt der Keimlinge ein annäherndes Mass für die Menge des zersetzten Eiweisses abzugeben.

Zürich, agricultur-chem. Laborat. des Polytechnicums.

323. Oscar Doebner: Ueber die Bildung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole und tertiäre aromatische Basen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXVI.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Mai vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich eine Methode zur Synthese aromatischer Oxyketone beschrieben, welche darin besteht, dass man auf den Benzoësäureäther eines Phenols, z. B. $C_6H_5COOC_6H_5$ einerseits Benzoylchlorid und Chlorzink, andererseits Benzotrichlorid und Zinkoxyd einwirken lässt; in beiden Fällen entsteht der Körper

$$C_6H_5CO.C_6H_4OCOC_6H_5;$$

aus dem man durch Verseifen Benzoylphenol $C_6H_5COC_6H_4OH$ erhält. Benzoylchlorid und Benzotrichlorid wirken hier beide ohne bemerkenswerthe Nebenreactionen in dem Sinne, dass sie die Benzoylgruppe in den Kern des Phenols einführen.

Einen wesentlich anderen Verlauf dagegen nimmt die Reaction, wenn man anstatt des Aethers des Phenols das betreffende Phenol als solches in Anwendung bringt, wobei also der Einfluss der freien Hydroxylgruppe ins Spiel kommt.

Benzoylchlorid auf Phenole wirkend erzeugt in bekannter Weise die entsprechenden Benzoësäureäther, wird es mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln, z. B. Chlorzink erhitzt, so bilden sich nebenbei in geringer Menge rothe Farbstoffe.

Die Bildung von Farbstoffen, die hier als Nebenreaction auftritt, ist dagegen das Hauptprodukt, wenn Benzotrichlorid auf Phenole einwirkt. Sofort springt hier die Analogie mit dem Chloroform in die Augen, welches, wie wir aus den Arbeiten von Reimer und Tiemann wissen, bei der Wechselwirkung mit Phenolen zur Bildung von der Rosolsäure verwandten Farbstoffen Veranlassung giebt.

In weit hervorragenderem Maasse als das Chloroform indess besitzt das Benzotrichlorid die Fähigkeit Farbstoffe zu bilden, und diese Fähigkeit erstreckt sich nicht nur auf Phenole, sondern namentlich auch auf tertiäre aromatische Basen, deren mannigfache Analogie mit den Phenolen in ihrem chemischen Verhalten zuerst Michler[2]) nachgewiesen und später O. Fischer[3]) bestätigt hat.

---

[1]) O. Doebner, diese Berichte X, 1968.
[2]) Michler, diese Berichte IX, 400, 716 etc.
[3]) O. Fischer, diese Berichte IX, 1753; X, 952, 1623.

Während die Bildung der Phenolfarbstoffe beim directen Vermischen von Benzotrichlorid mit Phenolen und gelindem Erwärmen erfolgt, verbindet sich das Benzotrichlorid mit tertiären Basen erst unter Mitwirkung von Chlorzink oder anderen Metallchloriden zu prachtvollen grünen Farbstoffen.

Die eingehende Untersuchung dieser durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole und auf tertiäre Basen sich bildenden neuen Gruppe von Farbstoffen beschäftigt mich seit längerer Zeit, und meine Resultate haben schon im Beginn dieses Jahres die Actien-Gesellschaft für Anilinfabrication zu Berlin veranlasst, diese Reaction technisch zu verwerthen und durch Patente zu schützen, so dass diese Fabrik bereits seit einigen Monaten den grünen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin entstehenden Farbstoff unter dem Namen Malachitgrün in den Handel bringt.

Durch die kürzliche Mittheilung von O. Fischer[1]) sehe ich mich nun veranlasst, bereits heute die ersten Ergebnisse meiner noch nicht zum Abschluss gebrachten Untersuchung der Gesellschaft vorzulegen, indem ich mir vorbehalte, über weitere Resultate derselben demnächst zu berichten.

Zunächst schien es für das Verständniss der Reaction von Interesse zu sein, im Allgemeinen das Verhalten anderer dem Benzotrichlorid nahestehenden Chloride gegen Phenole und tertiäre aromatische Basen zu prüfen, um hierdurch eventuell Anhaltspunkte über das Wesen der Farbstoffbildung zu gewinnen. Es zeigte sich, dass allein das Benzotrichlorid eine glatte Reaction liefert.

Dass Benzoylchlorid mit Phenolen bei Gegenwart von Chlorzink in geringer Menge rothe Farbstoffe giebt, wurde bereits erwähnt; in analoger Weise giebt Benzoylchlorid unter Mitwirkung von Chlorzink auch mit tertiären Basen grüne Farbenreactionen, eine Beobachtung, die inzwischen auch O. Fischer[2]) gemacht hat. Der nahe liegende Versuch, das Verhalten der niedriger siedenden Produkte der Chlorirung des siedenden Toluols gegen Phenole und tertiäre Basen bezüglich der Farbstoffbildung zu prüfen, ergab, dass ausschliesslich das Benzotrichlorid der direct den Farbstoff liefernde Körper ist. Jene geringer chlorirten Produkte enthalten, wie sich leicht nachweisen lässt, ohne Ausnahme bereits grössere oder kleinere Mengen von Benzotrichlorid, da die Chlorirung nicht gleichmässig fortschreitet. In Folge dieses Gehaltes an Benzotrichlorid giebt spurenweise bereits das käufliche Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$, in etwas reichlicherer Menge das Benzalchlorid $C_6H_5CCl_2H$, selbst das aus Bitter-

[1]) Ebendaselbst XI, 950.
[2]) l. c.

mandelöl mit Phosphorchlorid dargestellte, Farbenreactionen, besonders mit Dimethylanilin und Chlorzink, so dass letztere zum Nachweis kleiner Mengen Benzotrichlorid dienen kann.

Die Fähigkeit der Farbstoffbildung wächst demnach in dem Maasse, als der Siedepunkt der chlorirten Produkte sich dem des Benzotrichlorids (215°) nähert und wohnt auch noch den höher siedenden Produkten bei.

Die Produkte der Chlorirung des Xylols und der anderen homologen Kohlenwasserstoffe geben keine definirten Farbenreactionen.

Aus der Gruppe dieser jedenfalls nach demselben Plan gebauten Farbstoffe habe ich zunächst den

Farbstoff aus Dimethylanilin und Benzotrichlorid
(Malachitgrün)

näher untersucht.

Als die geeignetsten Verhältnisse zur Darstellung dieses Farbstoffs wurden folgende festgestellt:

Zu 2 Mol. Dimethylanilin, welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink vermischt ist, setzt man allmälig unter gelindem Erwärmen 1 Mol. Benzotrichlorid zu. Nach Beendigung der Reaction wird die tiefgrüne Masse durch Behandlung mit Wasserdampf von den nicht in Reaction getretenen Produkten befreit.

Der so gebildete Farbstoff, das Zinkdoppelsalz der Farbbase löst sich in Wasser, besonders heissem, noch leichter in Alkohol mit tief grüner Farbe und besitzt alle Eigenschaften eines guten Farbstoffs. Die freie Base lässt sich durch Behandlung mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether isoliren. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein rothbraunes, allmälig eintrocknendes Oel zurück, welches keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, ihre Salze sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht mit grüner Farbe löslich. Bei Zusatz eines Ueberschusses concentrirter Mineralsäuren geht die grüne Farbe in Gelb über, wird indess bei Zusatz von viel Wasser wiederhergestellt.

Als das geeignetste Material zur Analyse wurde das gut krystallisirende pikrinsaure Salz erkannt. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit einer Pikrinsäurelösung bei genügender Concentration in dunkelgrünen kleinen Nadeln aus, die sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. Das pikrinsaure Salz krystallisirt am besten beim Erkalten seiner tiefgrünen Lösung in siedendem Benzol. Es bildet dann grosse prachtvoll goldglänzende Nadeln.

Die Analyse des Pikrats gab folgende Zahlen:

	Gefunden I	II	III			Berechnet		
C	62.23	62.55	—	pCt.	C_{29}	348	62.48	pCt.
H	5.07	5.32	—	-	H_{27}	27	4.83	-
N	—	—	12.68	-	N_5	70	12.56	-
					O_7	112	20.13	-
						557	100.00	-

Es führt dies zur Formel

$$C_{29}H_{27}N_5O_7 = C_{23}H_{24}N_2 + C_6H_3N_3O_7.$$

Das Verständniss der Genesis einer Base von der Formel $C_{23}H_{24}N_2$ durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin bietet keine Schwierigkeiten. Ihre Bildung wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$C_7H_5Cl_3 + 2C_8H_{11}N = C_{23}H_{24}N_2 + 3HCl.$$

Reduction der Farbbase.

Um einen weiteren Einblick in die Natur der Farbbase zu gewinnen, wurde dieselbe zunächst der Einwirkung reducirender Mittel unterworfen. Die grüne Lösung des Farbstoffs wird beim Erwärmen mit Zink und Salzsäure allmälig vollständig entfärbt. Die farblos gewordene Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein farbloses, allmälig erstarrendes Oel, die gebildete Leukobase. Dieselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält sie so in seideglänzenden, farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Sie ist ziemlich löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Wasser. In Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit auf; die Lösung färbt sich schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel wieder grün. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei 97—98° (uncorr.) beobachtet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet	
C	83.43 pCt.	C_{23}	276	83.64 pCt.
H	8.15 -	H_{26}	26	7.88 -
N	—	N_2	28	8.48 -
			330	100.00 pCt.

Das Platinsalz erhält man durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid als weissen Niederschlag, der sich an der Luft etwas grün färbt. Die Analyse ergab:

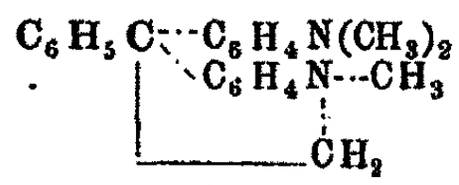
	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2, 2HCl + PtCl_4$
Pt	26.22 pCt.	26.55 pCt.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die Leukobase die Formel $C_{23}H_{26}N_2$, entstanden aus der Farbbase $C_{23}H_{24}N_2$ durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff. Zusammensetzung und Eigenschaften liessen dieselbe als identisch mit der von O. Fischer[1]) aus Bittermandelöl und Dimethylanilin, sowie aus Benzalchlorid und Dimethylanilin erhaltenen und als Tetramethyldiamidotriphenylmethan bezeichneten Base erscheinen. Zum directen Vergleich stellte ich letztere nach den Angaben von Fischer nach den beiden Methoden, sowohl aus Bittermandelöl, als aus Benzalchlorid dar, und konnte ihre Identität mit der von mir dargestellten Leukobase constatiren. Nur beobachtete ich auch hier den Schmelzpunkt bei 97—98° (nach Fischer 92—93°).

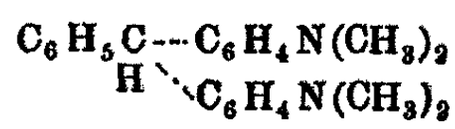
Dieser Nachweis der Identität des Leukokörpers mit der Fischer'schen Base steht in Einklang mit der Beobachtung Fischer's, dass letztere durch gelinde Oxydationsmittel zu grünen Produkten oxydirt wird und giebt gleichzeitig ein deutliches Bild von den genetischen Beziehungen dieser Körper zu einander.

Die aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin gebildete Farbbase steht offenbar zu Fischer's Base in derselben Beziehung, wie das Rosanilin zum Leukanilin. Da die Oxydation von Leukokörpern zu den entsprechenden Farbstoffen bekanntlich nie eine glatte ist, so dürfte das von E. Fischer und O. Fischer[2]) bei der Oxydation der Base $C_{23}H_{26}N_2$ beobachtete Auftreten von Formaldehyd wohl einer secundären Zersetzung zuzuschreiben sein.

Die aus Benzotrichlorid und tertiären Basen gebildeten, sowie auch die entsprechenden Phenolfarbstoffe erscheinen hiernach als Abkömmlinge des Triphenylmethans. Was die Constitution dieser Farbstoffe betrifft, so sind selbstverständlich noch weitere experimentelle Grundlagen zu ihrer Aufklärung erforderlich. Für die aus Dimethylanilin gebildete Farbbase dürfte angesichts ihrer Beziehungen zum Tetramethyldiamidotriphenylmethan nach meiner Ansicht folgende Formel den grössten Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen:



Farbbase.



Leukobase.

Es ist einleuchtend, dass diese durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole und tertiäre Basen entstehenden Farbstoffe die interessantesten Beziehungen zum Rosanilin und der Rosolsäure darbieten, über deren Constitution die schönen Arbeiten von E. Fischer

[1]) O. Fischer, diese Ber. X, 1624, XI, 950.
[2]) E. Fischer u. O. Fischer, diese Ber. XI, 1081.

und O. Fischer und von Gräbe und Caro in neuester Zeit die ersten Lichtstrahlen verbreitet haben.

Vielleicht dürften daher die weiteren Resultate der Untersuchung jener Farbstoffe, über die ich bald berichten zu können hoffe, auch zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern geeignet sein.

Correspondenzen.

324. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 192, 1, 2) beschreibt Hr. Bernthsen ausführlich seine Untersuchung über „die Amidine und die Thiamide einbasischer organischer Säuren", von welcher theilweise bereits vorläufige Mittheilungen in den Berichten veröffentlicht worden sind. Zunächst ist das Benzenylisodiphenylamidin (diese Berichte X, 1235) eingehend beschrieben. Es krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei 111.5—112° schmelzen. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, krystallisirt im monosymmetrischen System, schmilzt bei etwa 223°, und giebt ein Platindoppelsalz als gelben pulverigen Niederschlag. Das Nitrat ist ziemlich schwer in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in grossen, luftbeständigen, durchsichtigen Prismen. Das Rhodanat, als Nebenprodukt bei der Einwirkung von CS_2 auf das Isoamidin gewonnen, krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, harten Prismen und schmilzt bei 203°. Das saure und das neutrale Oxalat sind beide nicht characteristisch, sie fallen durch Aether als Syrupe nieder und hinterbleiben beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen, wobei sie sich zersetzen, als gummiartige Masse.

Mit schwach salzsäurehaltigem Wasser auf 180° erhitzt liefert das Amidin Benzodiphenylamid $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$, welches farblose, rhombische, bei 176—177° schmelzende Nadeln bildet und beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Weingeist in Benzoësäureäther und Diphenylamin sich spaltet. Hr. Bernthsen hatte dieselbe Verbindung, welche bereits von Hofmann (Ann. 132, 160) erhalten aber nicht näher beschrieben worden ist, aus Benzoylchlorid und Diphenylamin dargestellt.

Beim Erhitzen des Amidins am Rückflusskühler spaltet sich dasselbe geradeauf in Benzonitril und Diphenylamin:

$$C_6H_5C\begin{cases}NH\\N(C_6H_5)_2\end{cases} = C_6H_5CN + (C_6H_5)_2NH.$$

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Benzenylisodiphenylamidin leicht zum jodwasserstoffsauren Salz der methylirten Base,

$$C_6H_5C\begin{cases}NCH_3\\N(C_6H_5)_2\end{cases},$$

welche durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, einen zähen, farblosen, fadenziehenden Syrup darstellt. Die Salze der Base sind amorph, das Platindoppelsalz ist ein hellgelber voluminöser Niederschlag, der durch Weingeist in eine halbflüssige, zähe Masse sich umwandelt.

Wie schon in den Berichten (X, 1237) angegeben, erhielt Hr. Bernthsen beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 230—250° statt des Amidins $C_{19}H_{16}N_2$ eine um NH_3 ärmere Base $C_{19}H_{13}N$, die er eingehender beschreibt. Sie krystallisirt aus Benzol in schwach gelblich gefärbten, grossen Prismen, die an der Luft schnell trüb werden und verwittern. Sie enthalten Krystallbenzol, anscheinend 1 Mol. Zuweilen werden aus Benzol tafelförmige, monokline, benzolfreie Krystalle erhalten. Sie schmelzen bei 182—183°. Mit conc. Salpetersäure liefert die Base ein Nitroprodukt, dagegen wird sie weder durch Acetylchlorid, noch durch Chromsäure, noch durch Destillation über Natronkalk merklich verändert. Das salzsaure Salz bildet granatrothe, nadelförmige Prismen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind, über 220° schmelzen. Das Nitrat zersetzt sich mit reinem Wasser, ist aber aus salpetersäurehaltigem Wasser, in dem es sich wenig löst, krystallisirbar. Die Constitution der Base hat Hr. Bernthsen nicht aufzuklären vermocht.

Durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 140—150° hat Hr. Bernthsen auch das Aethenylisodiphenylamidin

$$CH_3C\begin{cases}NH\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$$

dargestellt, welches schwierig krystallisirt und nach dem Umkrystallisiren in bei 62—63° schmelzenden monosymmetrischen Tafeln oder Prismen erhalten wird. Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich. Das Platindoppelsalz ein hochgelbes, anscheinend nicht krystallinisches Pulver, das Sulfat und das Nitrat sehr leicht lösliche, harzartige Massen. Das Rhodanat ist etwas weniger leicht löslich und besitzt gutes Krystallisationsvermögen.

Beim Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 200° entsteht die um NH_3 ärmere Base $C_{14}H_{11}N$.

Dass bei der Einwirkung von H_2S auf substituirte Amidine substituirte Thiamide entstehen, hat Hr. Bernthsen bereits in den Berichten (X, 1238) mitgetheilt. Durch Erhitzen der Amidine mit CS_2

auf 100—120° entsteht eine Sulfocyanverbindung und substituirtes Thiamid, so entsteht aus dem Benzenylphenylamidin Benzothianilid und sulfocyansaures Amidin:

$$2C_6H_5C\begin{matrix}NH\\NHC_6H_5\end{matrix} + CS_2 = C_6H_5\begin{matrix}NH\\NHC_6H_5\end{matrix}.CNSH + C_6H_5CS.NHC_6H_5,$$

aus dem Benzenyldiphenylamidin

$$C_6H_5C\begin{matrix}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

Benzothianilid und Phenylsenföl:

$$C_6H_5C\begin{matrix}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + CS_2 = C_6H_5NCS + C_6H_5CS.NHC_6H_5,$$

aus dem Benzenylisodiphenylamidin das rhodanwasserstoffsaure Salz und das schon früher (durch Einwirkung von H_2S erhalten X, 1241) beschriebene Benzodiphenylthiamid:

$$2C_6H_5C\begin{matrix}NH\\N(C_6H_5)_2\end{matrix} + CS_2 = C_6H_5C\begin{matrix}NH\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}.CNSH + C_6H_5CS.N(C_6H_5)_2.$$

In derselben Weise hat Hr. Bernthsen noch das Acetodiphenylthiamid dargestellt. Es löst sich wenig in Wasser und schmilzt bei 111°.

Hr. Bernthsen beschreibt ferner die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Thiamide, deren erster Theil in den Berichten (X, 36) mitgetheilt ist, dann einige Verbindungen des Phenylacetothiamids mit Bromäthyl und Jodmethyl. Die Verbindung mit Bromäthyl $C_8H_9NS.C_2H_5Br$ bildet weisse oder gelbe, leicht zersetzliche, bei 130° schmelzende Nadeln; die mit Jodmethyl, welche schon bei gew. Temperatur unter starker Erwärmung entsteht, schmilzt bei 138—139° (diese Berichte IX, 492).

Endlich hat Hr. Bernthsen gefunden, dass Phenylacetothiamid sich mit Bittermandelöl unter Wasseraustritt vereinigt zu einem dicken Oel, das mit Platinchlorid einen braungelben pulverigen Niederschlag giebt.

Hr. Linnemann beschreibt das Verhalten des Propylglycols bei höherer Temperatur. Das Glycol wurde mit der 20fachen Menge Wasser versetzt, eine Spur HCl hinzugefügt (sonst findet keine Reaction statt) und 2 Stunden auf 215—220° erhitzt. Das Glycol zersetzt sich zum Theil und es entsteht lediglich Propionaldehyd.

Unter Leitung des Hrn. Linnemann hat Hr. Brauner die Einwirkung von Silbercyanat auf Isobutylchlorid einer erneuten Untersuchung unterzogen. Bekanntlich hat Hr. A. W. Hofmann bei dem Versuch, nach dem Linnemann'schen Verfahren aus Isobutyljodid und cyansaurem Silber Trimethylcarbinolamin darzustellen, im Wesentlichen Isobutylamin erhalten. Hr. Brauner hat jetzt hauptsäch-

lich Trimethylcarbinolamin bekommen und es werden die eingehaltenen Versuchsbedingungen eingehend beschrieben.

Hr. Loydl hat aus Fumarsäure, durch 100stündiges Digeriren derselben mit Natronlauge bei 100°, Aepfelsäure dargestellt. Diese Aepfelsäure ist sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich, doch weniger leicht als die natürliche, ist optisch inactiv, schmilzt bei 132—136°, beginnt bei 178° sich zu zersetzen und zersetzt sich vollständig bei 199°, indem sie zu Fumarsäure erstarrt, ohne eine Spur Maleinsäure zu liefern.

Das neutrale Kalksalz krystallisirt entweder wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O, das saure Salz, durch Auflösen des neutralen Salzes in wässeriger Aepfelsäure (nicht aber in Salpetersäure) zu erhalten, bildet harte krystallinische Krusten mit 1 Mol. H_2O. Das Bleisalz ist ein weisser amorpher Niederschlag mit $\frac{3}{2}$ H_2O, das Silbersalz ein weisser, feiner, schwer sich absetzender Niederschlag mit $\frac{3}{2}$ H_2O, das Natronsalz bleibt beim Verdunsten der Lösung als Gummi, das Kupfersalz als grünes Glas, das Zinksalz als weisse krystallinische Masse, das Barytsalz als strahlig krystallinische Warzen oder Kugeln.

Diese Aepfelsäure ist verschieden nicht nur von der natürlichen, sondern auch von der von Kekulé aus Brombernsteinsäure dargestellten, möglicherweise auch von der von Pasteur aus Asparaginsäure erhaltenen.

Hr. Völcker hat das von Maxwell Simpson zuerst aus Chlorjod und Aceton gewonnene Dijodaceton dargestellt und eingehend untersucht. Das Dijodaceton krystallisirt in weissen bei 62° schmelzenden Nadeln, ist nicht destillirbar, zersetzt sich schon bei 120° und liefert mit Chlorsilber behandelt das bei 42—43° schmelzende Dichloraceton, ist demnach $CH_2J . CO . CH_2J$, mit Bromsilber (bei 140—150°) ein bei 25° schmelzendes Dibromaceton. Mit Zink und Salzsäure liefert es Aceton, mit Chromsäure, welche es erst beim Kochen angreift, Kohlensäure, etwas Essigsäure und neben viel freiem Jod ein jodhaltiges schmieriges Harz. Bei der Entjodung des Dijodacetons will Hr. Simpson Acroleïn erhalten haben, er scheint jedoch dasselbe nur qualitativ nachgewiesen zu haben. Hr. Völcker hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Cyansilber, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und namentlich Quecksilberjodür zwar ein stechender Acroleïngeruch auftritt, dass jedoch hierbei keine nachweisbaren Mengen Acroleïn entstehen, sondern dass der stechende Geruch geringer Mengen entstandenen Monojodacetons zuzuschreiben ist.

Hr. V. v. Zotta hat gefunden, dass die durch Bromaddition zu Acrylsäure erhaltene Dibrompropionsäure beim Behandeln mit Jodkalium sofort unter Jodausscheidung in Acrylsäure sich verwandelt.

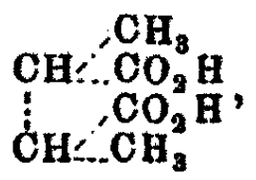
Hr. J. Wislicenus berichtet über die Darstellung von Vinyläthyläther. Lässt man Natrium auf Monochloracetal bei 130—140°

einwirken, so erhält man diesen Aether als eine bei 35.5—36° siedende Flüssigkeit, deren Geruch an Aethyläther, Aethylen und Allylverbindungen erinnert. Von Wasser wird er wenig gelöst, sein spec. Gew. ist 0.7625 bei 17.5°. Mit Chlor und Brom vereinigt er sich zu Dichlor- resp. Dibromäther. Der Dibromäther ist eine nicht ohne Zersetzung destillirbare und daher nicht durch Fractionirung zu reinigende Flüssigkeit, welche mit Natriumäthylat das bereits bekannte Bromacetal (Sdp. 170°) liefert. Durch geringe Mengen Jod findet eine Verdickung der Masse statt, wie es scheint Polymerisation und Condensation zugleich. Durch mässig verdünnte Schwefelsäure wird der Vinyläther in Aldehyd und Aethylschwefelsäure zerlegt. Dieselbe Umwandlung in Aldehyd und Alkohol scheint allmählig schon durch Wasser stattzufinden, besser durch eine genau hergestellte Lösung von Silbernitrat in Ammoniak. Neben dem Vinyläther entsteht bei dieser Reaction das von Lieben zuerst dargestellte Aethenyltriäthylat $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$, welches jedoch nicht in reinem Zustande dargestellt wurde.

Die HH. J. Wislicenus und L. Limpach haben mit Hilfe des Acetessigäthers Glutarsäure $C_5H_8O_4$ und Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$ dargestellt. Natracetessigäther wurde mit β-Jodpropionsäureäther behandelt, der so entstandene Acetglutarsäureäther $C_{11}H_{18}O_5$ durch Destillation (er siedet bei 271—272°) gereinigt und durch concentrirte Kalilauge zerlegt. Die Glutarsäure ist identisch mit der von Dittmar durch Reduction der Glutansäure erhaltenen und von J. Lermontoff synthetisch dargestellten Säure $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. Natriummethylacetessigäther giebt mit β-Jodpropionsäureäther den bei 280—281° siedenden Acetmethylglutarsäureäther, aus welchem die bei 76° schmelzende Methylglutarsäure $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ durch Kalilauge erhalten wurde. Das Zinksalz derselben ist eine zähe amorphe Masse, in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, das Silbersalz ein weisser amorpher Niederschlag.

Hr. G. Kressner hat die Brenzweinsäure aus Acetsuccinsäureäther dargestellt. Natracetessigäther mit Chloressigäther in Acetsuccinsäureäther übergeführt wurde wieder mit Natrium und darauf mit Jodmethyl behandelt, der so erhaltene bei 263° siedende α-Methylacetsuccinsäureäther mit Kalilauge verseift lieferte die bei 111.5° schmelzende Brenzweinsäure $CO_2H..CH_2.CH(CH_3).CO_2H$.

Hr. Fr. Hardtmuth hat aus β-Methylacetsuccinsäureäther durch Behandeln mit Natrium und Jodmethyl den Dimethylacetsuccinsäureäther (Sdpkt. 270—272°) dargestellt und aus diesen durch Verseifen mit Kalilauge die symmetrische Dimethylsuccinsäure



welche bei 165—167° schmilzt. Neben dieser entsteht beim Verseifen in geringer Menge die Ketonsäure $C_7H_{12}O_3$, Acetopentylsäure.

Hr. C. Huggenberg hat den aus Natracetsuccinsäureäther und Jodäthyl dargestellten α-Aethylacetsuccinsäureäther (Sdpkt. 263—265°) (Ber. VIII, 1209) näher untersucht. Mit Kalilauge verseift liefert er die Aethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$, die in feinen, bei 98° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Alkalisalze krystallisiren nicht, das Bariumsalz $C_6H_8O_4Ba$ trocknet zum Gummi ein und wird aus der wässerigen Lösung durch Weingeist als weisses Pulver gefällt, das Kalksalz $C_6H_8O_4Ca + 2H_2O$ bildet farblose Prismen, das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag. Der Aethyläther ist ein farbloses, schwach riechendes, bei 222—225° siedendes Oel.

Die HH. M. Conrad und L. Limpach haben eine bessere Methode zur Darstellung organisch substituirter Acetessigäther aufgefunden, welche darin besteht, dass nicht Natrium im Acetessigäther gelöst wird, sondern dass zur Darstellung einfach oder zweifach substituirter Acetessigäther die berechnete Menge Natrium in absolutem Alkohol gelöst, zum Natriumäthylat der Acetessigäther gesetzt und sofort je nach der Heftigkeit der Reaction im Ganzen oder in einzelnen Theilen die Halogenverbindung des einzuführenden organischen Restes hinzugefügt wird. Dadurch wird eine wesentlich erhöhte Ausbeute erzielt und das Auftreten schmieriger Nebenprodukte fast ganz umgangen.

Hr. O. Hesse schlägt in einer nicht im Auszuge wiederzugebenden Abhandlung über das optische Drehungsvermögen flüssiger und gelöster Substanzen vor, bei der Berechnung des Drehungsvermögens nicht von einer Gewichtseinheit, sondern von einer Volumeinheit auszugehen. Hr. Hesse theilt weiter mit, dass die Glycose verschiedener Abstammung, aus Stärke, Amygdalin u. s. w. nicht nur optisch, sondern auch in Bezug ihres Schmelzpunktes, der zwischen 80—84° liegt, identisch seien. Ferner hat Hr. Hesse den Zucker aus dem Phlorizin, Phlorose, (dargestellt nach der Schiff'schen Methode) untersucht. Er ist $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zusammengesetzt, reducirt Fehling'sche Lösung in demselben Maasse wie Glycose, besitzt jedoch ein geringeres Drehungsvermögen. Hr. Hesse hat ferner aus der Calabarbohne durch Petroleumäther ein dem Cholesterin nahe verwandtes Fett extrahirt, welches identisch ist mit dem sogenannten Cholesterin der Erbsen. Es ist Phytosterin genannt worden, schmilzt bei 133°, krystallisirt in glänzenden Blättchen, ist linksdrehend und hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O + H_2O$. Dem Cholesterin, welches Hr. Hesse aus Gallensteinen zur Vergleichung dargestellt hat, giebt er die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O + H_2O$, wie sie zuerst von Berthelot angenommen worden ist. Das bei 145° schmelzende Cholesterin ist stärker linksdrehend als das Phytosterin. Hr. Hesse bespricht in einer weiteren Abhandlung die Wahrscheinlichkeit, dass das

von Buri in manchen Elemisorten aufgefundene krystallisirbare Harz Amyrin, welchem Buri die Formel $C_{25}H_{42}O$ gab, $C_{47}H_{78}O_2 = C_{47}H_{76}(OH)_2$ zusammengesetzt sei. Desgleichen sollte das Icacin die Zusammensetzung $C_{47}H_{78}O = C_{47}H_{77}(OH)$ besitzen und es wäre die Möglichkeit des Uebergangs des Icacins in Amyrin dadurch leicht erklärt. Ferner theilt Hr. Hesse mit, dass er in einer ihm vom Entdecker (Butlerow) zur Verfügung gestellten Probe Cynanchol ausser einem in Nadeln krystallisirenden und Cynanchocerin benannten Körper einen zweiten in Blättchen anschiessende Verbindung Cynanchin, aufgefunden habe. Beide unterscheiden sich nur durch ihre Krystallform von einander. In einer weiteren Mittheilung stellt Hr. Hesse für die im Sabadillsamen aufgefundenen Alkaloïde neue Formeln auf: Sabadillin $C_{21}H_{35}NO_7$, Sabatrin $C_{26}H_{45}NO_9$, Veratrin $C_{32}H_{51}NO_9$. Eine weitere Abhandlung desselben Verfassers „Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloïds" ist den Mitgliedern durch die Berichte (X, 2149) bereits bekannt gegeben worden. Endlich hat Hr. Hesse das Euphorbon dargestellt und seine Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ ermittelt.

---

325. H. Schiff, aus Turin, den 22. Mai 1878.

Der Amyläther der Hippursäure, mittelst Einwirkung von Jodamyl auf Silberhippurat in Gegenwart von Amylalkohol bei 150—160° erhalten, krystallisirt, nach G. Campani (Gazz. chim.), in kleinen Nadeln, welche bei 27—28° schmelzen und einen schwachen Früchtegeruch besitzen. Die Hippursäure schmilzt, nach Campani, bei 188.5° (187.5° Conrad) und löst sich in 50 Theilen Amylalkohol bei 9°, in 3 Theilen beim Siedepunkt. Durch fünfstündige Einwirkung von Salzsäuregas auf eine kochende concentrirte Lösung von Hippursäure in Amylalkohol wurde nur sehr wenig unreinen Produkts erhalten. (Wohl deshalb, weil das bei der Bildung von Chloramyl frei werdende Wasser, in der Form von wässriger Salzsäure, bei der Versuchstemperatur auf die Hippursäure zersetzen wirkt. H. S.)

Nach M. Coppola (Gazz. chim.) werden bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen von Salicin und Amyldalin, bei Anwendung von schwachen oder starken Strömen, dieselben Produkte erhalten, wie bei der normalen Spaltung dieser Glykoside. Der bei der Elektrolyse sich entbindende Sauerstoff oxydirt aber einen kleinen Theil der Spaltungsprodukte zu Salicylaldehyd, Salicylsäure, Benzoësäure, Gummikörper, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Bei der Zersetzung des Amygdalins entsteht auch eine kleine Menge von Ammoniak.

A. Funaro (Gazz. chim.) giebt Analysen der von den Salinen von Volterra herrührenden Mutterlaugen, sowie Rathschläge zur

Verwendung der noch reichlich in denselben vorhandenen Natrium-, Kalium- und Magnesium-Salze. Jod wurde in geringer Menge nachgewiesen. Der Nachweis von seltener vorkommenden Elementen, welche etwa für die chemische Geologie dieses in mancher Hinsicht so interessanten vulkanischen Gebiets von Wichtigkeit sein könnten, ist vom Verfasser nicht weiter berücksichtigt worden.

E. Pollacci (Gazz. chim.) bedient sich einer Suspension von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in verdünnter Natronlauge zum Nachweis der reducirenden Eigenschaften organischer Verbindungen. Das auch in geringer Menge entstehende Eisenoxydul wird nach dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure durch Kaliumeisencyanid nachgewiesen. Bezüglich der Anwendung dieser Reaction zum Nachweis von Glykose bemerkt G. Mazzara (a. a. O.), dass dieses Verhalten nichts für die Glykose Charakteristisches habe und sehr viele organische Körper beim Erwärmen mit Eisenoxyd in alkalischer Flüssigkeit eine theilweise Reduction zu Oxydul bewirkten. Beim Kochen von Glykose mit einer alkalischen Lösung von Kaliumjodat werde auch ein Theil des letzteren zu Jodkalium reducirt.

Im Turiner Laboratorium ausgeführte und bereits in diesen Berichten (XI, 155 u. 348) erwähnte Untersuchungen von L. Balbiano über β-Chlorbuttersäure und ihre Derivate, sowie von St. Pagliani über Einwirkung von schwefliger Säure auf Alkohole, sind im letzten Heft der Gazzetta chimica ausführlicher mitgetheilt; ebenso einige Bemerkungen von H. Schiff über die bei Einwirkung von Arsensäure auf eine weingeistige Lösung von Gallussäure neben Digallussäure entstehenden secundären Produkte (Berichte XI, 347).

Eine auch sehr verdünnte Lösung von Kupferchlorid wird, in Berührung mit Guajaktinktur, theilweise zu Chlorür reducirt, indem Bläuung der Guajaktinktur eintritt. Da nun die meisten Sauerstoffsalze des Kupfers sich mit Alkalichloriden leicht unter Bildung von Kupferchlorid umsetzen, so schlägt E. Purgotti (Gazz. chim.) vor, eine mit Alkalichlorid versetzte Guajaktinktur zur Erkennung sehr geringer Kupfermengen zu benutzen. Lasse man $\frac{1}{10}$ Cc. einer Kupfervitriollösung, enthaltend $\frac{1}{1000}$ Mgr. des Salzes, nach Zusatz eines Alkalichlorids, längs der Wandungen des Gefässes in weingeistiger Guajaktinktur hinabgleiten, so sei die Blaufärbung noch deutlich zu erkennen. Die Anwendung von Alkalichlorid sei derjenigen von Sulfocyanat oder von Cyanür (Schönbein) vorzuziehen, sofern kein unlösliches Salz entstehe und weil die beim geringsten Ueberschuss von Cyanür entstehende Lösung mit Guajaktinktur keine Blaufärbung mehr erzeuge.

F. Selmi und D. Vitali haben übrigens schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass Terpentinöl, welches für sich die Guajaktinktur nicht bläut, nach Zusatz von Lösungen von Alkalichloriden

eine Bläuung erzeugen könne; es sei auf dieses Verhalten bei Untersuchung auf Blutflecken Rücksicht zu nehmen.

G. Dal Sie (Gazz. chim.) fügt seiner früheren Mittheilung über den Pflanzentalg der Vateria indica (vgl. diese Ber. X, 1381) weitere Angaben über aus anderen Bezugsquellen stammende Proben bei. Er verbreitet sich namentlich über die technische Verwendung und das Bleichen des Talges. Wie früher wurden darin etwa 75 pCt. an freier Palmitinsäure gefunden. Je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Oelsäure schwankt der Schmelzpunkt in ziemlich weiten Grenzen.

A. und G. Denegri (Gazz. chim.) empfehlen Galmei von Oneta (Provinz Bergamo), wegen seines grossen Gehalts an Indium, als Material zur Darstellung dieses Elementes. Dieselben theilen eine Analyse des Mineralwassers von Casteggio mit. Das Wasser enthält neben viel Chlornatrium, Chlor-, Brom- und Jodmagnesium in namhafter Menge. Auch Lithium konnte quantitativ bestimmt, Rubidium, und Cäsium aber nur qualitativ nachgewiesen werden.

F. Sestini (Gazz. chim.) bespricht, in welcher Weise er bei Pflanzenanalysen, den heutigen Erfordernissen der Agrikulturchemie entsprechend, den Stickstoff der Albuminkörper gesondert von demjenigen der in siedenden Wasser löslichen und von coagulirbaren Substanzen befreiten Amidkörper bestimmt. Er erläutert dies gelegentlich einer Analyse der Süssholzwurzel und geht bei dieser Gelegenheit ausführlicher auf eine Vergleichung des Aschengehalts der Wurzel mit demjenigen des daraus gewonnenen Lakritzensaftes und des extrahirten Rückstandes ein.

D. Tommasi (Istituto Lombardo [II] Vol. XI) hat sich mit der Frage beschäftigt, ob bei der Reduction von Chlorsilber durch verschiedene Metalle, erstere dem Metall oder dem sogen. nascirenden Wasserstoff zuzuschreiben sei. Er findet, dass keine Reduction eintritt, sobald das Chlorsilber nicht mit dem Metall in Berührung ist, auch selbst dann nicht, wenn z. B. Zinkstücke sich in sehr geringer Entfernung von der Chlorsilberschicht befinden, derart, dass der Wasserstoff gezwungen ist, durch das Chlorsilber zu streichen. Reduction trete im Allgemeinen ein, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlorürs grösser sei als diejenige des Chlorsilbers. Aber auch im entgegengesetzten Falle könne Reduction eintreten, wenn, wie z. B. beim Kupfer, die geringere Bildungswärme des Kupferchlorids sich zu dessen Lösungswärme addire und in dieser Weise ein Plus erzeuge. Natriumamalgam wirkt weder auf Chlorsilber noch auf Eisenchlorid reducirend. Bezüglich der Reduction könne die Wärmewirkung durch mechanische Leistung compensirt werden und so sei es zu erklären, dass Wasserstoff unter hohem Druck das Chlorsilber reducire. Tommasi hat Chlorsilber analysirt, welches durch directes Sonnenlicht

dunkelviolett gefärbt war und Resultate erhalten, welche mit der Annahme, es erfolge hierbei Reduction zu Ag_2Cl, nicht im Einklang stehen. Mehrere Gramme Chlorsilbers wurden 18 Stunden lang mit mehrmals erneutem Wasser im directen Sonnenlicht geschüttelt. Das Wasser enthielt dann eine Menge von Chlor, welche kaum $\frac{1}{20}$ des für die Reduction zu Ag_2Cl berechneten Chlorverlustes entsprach. Das stark gefärbte Chlorsilber enthielt noch fast genau die für $AgCl$ berechnete Menge von Chlor.

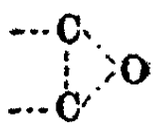
R. Schiff (Gazz. chim.) hat bei Einwirkung von Furfurinsulfat auf Kaliumnitrit in sehr verdünnten Lösungen Nitrosofurfurin

$$C_{15}H_{11}(NO)N_2O_3$$

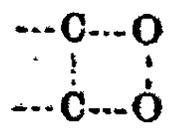
in bei 112° schmelzenden Krystallen erhalten. Werden die concentrirten Lösungen der genannten Salze gemischt, so entsteht ein bei 94° schmelzender Körper, welcher die Elemente von:

$$\underset{\text{Trioxynitrosofurfurin}}{C_{15}H_{11}N_3O_7} + \underset{\text{Trioxyfurfurin}}{C_{15}H_{12}N_2O_6} + 2H_2O = C_{30}H_{27}N_5O_{15}$$

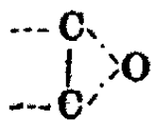
in sich enthält. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass das Verhalten des Kaliumnitrits, der Alkyljodüre und der Säurechloride das Furfurin als Imidbase charakterisirt. Den Eintritt von 6 Sauerstoffatomen in 6 Furfurolreste bei der Einwirkung concentrirter Lösungen von Kaliumnitrit, glaubt R. Schiff in dem Uebergang der Bindung



in diejenige



begründet und er ist geneigt anzunehmen, dass unter solchen Verhältnissen statthabende Sauerstoffadditionen bei stickstoffhaltigen Verbindungen auf das Vorhandensein von Bindungen



in letzteren hindeuten. In diesem Sinne bespricht er die von Schützenberger erhaltenen Oxyderivate des Chinins, des Cinchonins und des Strychnins und was sich etwa bezüglich der Isomerie zwischen Chinin und Oxycinchoninhieraus erschliessen lasse. Versuche zur Oxydation des Strychnins mit Salzsäure und Kaliumchlorat und mit Salpetersäure bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur führten nicht zu wohl charakterisirten Verbindungen. Nur bei Einwirkung warmer Salpetersäure wurde eine Säure $C_{16}H_{11}N_4O_{15}$ erhalten, welche oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt und nur

rothe, amorphe Salze liefert. Wasserstoffadditionsprodukte des Strychnins konnten nicht erhalten werden.

Lässt man Olivil mit der 25fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° kochen, so wird, nach D. Amato (Gazz. chim.) Jodmethyl und Jodäthyl und eine schwarze, amorphe Substanz erhalten.

---

326. Georg Wagner, aus St. Petersburg, im Mai 1878.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 4./16. Mai 1878.

Die bereits veröffentlichten Untersuchungen des Hrn. Gustavson (diese Ber. X, 971 und 1101) haben dargethan, dass die Homologen des Benzols unter dem Einflusse des aluminiumbromidhaltigen Broms sich verschiedenartig verhalten: so geben Toluol und Mesitylen Substitutionsprodukte mit der ursprünglichen Anzahl von Kohlenatomen im Molekül, wogegen das Molekül des Cymol, unter Abspaltung des Radicals C_3H_7, zersplittert wird. Dieses verschiedenartige, durch die Natur der Alkylradicale der Seitenketten bedingte Verhalten bewog Hrn. Gustavson auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe in den Kreis seines Studiums zu ziehen. Vor allem beabsichtigte er Propyl- und Isopropylbenzol der Einwirkung des überschüssigen, mit Aluminiumbromid versetzten Broms zu unterziehen. In der Hoffnung zu diesen Kohlenwasserstoffen vermittelst der von Friedel entdeckten Reaction zu gelangen, liess er Aluminiumbromid auf eine Mischung von Benzol mit Propyl- oder Isopropylbromür einwirken. Der Versuch lehrte aber, dass in beiden Fällen ein und derselbe, bei 151° siedende Kohlenwasserstoff, Isopropylbenzol, gebildet wird. Sich in eine Discussion der Ursache, welche die dabei statthabende Isomerisation des Radicals Propyl in Isopropyl bedingt, einzulassen, hält Hr. Gustavson sich nicht für berechtigt, da er sonst die Schranken von Friedels Untersuchungen zu übersteigen gezwungen wäre. Um eine gute Ausbeute des Produkts zu erhalten ist es rathsam einen Ueberschuss von Benzol zu der Reaction zu nehmen, da dieselbe ausser Isopropylbenzol, stets noch mehr substituirte Benzole liefert. So wurde z. B. aus 60 Gr. Propylbromür (normal) und 80 Gr. Benzol, 20 Gr. Isopropylbenzol erhalten.

Unter dem Einflusse von aluminiumbromidhaltigem Brom giebt dieser Kohlenwasserstoff unter den bei den früheren Versuchen eingehaltenen Bedingungen eine feste Verbindung — C_6Br_6 — und ein flüchtiges Produkt, von dem nur ein geringer Theil unter 100° siedet, während die Hauptmenge zwischen 100° und 220° übergeht. Dieses flüchtige Produkt ist, wie aus den Analysen der verschiedenen Fractionen zu schliessen ist, ein Gemenge von Isopropyl-

bromür mit seinen Bromsubstitutionsprodukten (die bei 215—220° siedende Fraction hatte die Zusammensetzung $C_3H_5Br_3$). Das Molekül des Isopropylbenzols wird also bei dieser Reaction, ebenso wie es beim Cymol der Fall war, zersplittert. Die Verschiedenheit in dem Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe beschränkt sich nur darauf, dass, während beim Bromiren des letzteren nur Isopropylbromür entsteht, der zuerst erwähnte Kohlenwasserstoff, ausser C_3H_7Br, noch Bromsubstitutionsprodukte desselben giebt. Die Entstehung der letzteren ist leicht begreiflich, da Hr. Gustavson beobachtet hat, dass das Bromiren der Chlor- und Bromanhydride vieler Alkohole in Gegenwart von Aluminiumbromid bei 0° leicht von Statten geht.[1]) Was aber den Grund, weshalb beim Zersplittern des Cymols als Hauptprodukt $C_3H_7Br_2$ und nicht seine Bromsubstitute entstehen, anbelangt, so glaubt Hr. Gustavson denselben in der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher die durchgreifende Bromirung des Cymols und Isopropylbenzols verläuft, suchen zu müssen. Wird die Bromirung eines jeden Tropfens des Kohlenwasserstoffs in dem Momente seines Zusammentreffens mit Brom, bevor es ihm (dem Tropfen) gelungen ist sich unter der ganzen Menge Brom zu vertheilen, erschöpft, so entsteht eine locale Temperaturerhöhung und wird aus einem verhältnissmässig beschränktem Raum eine Menge von BrH entwickelt. Diese beiden Umstände begünstigen die schnelle Entfernung des flüchtigen Produkts aus dem Bereiche der weiteren Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid. Die Bromirung des Cymols verläuft scheinbar unter ähnlichen Bedingungen, worauf auch der Umstand hinweist, dass die Hauptmasse von C_3H_7Br nach der Erschöpfung der Reaction in dem Wasser, welches zum Auffangen des BrH dient, aufgefunden wird. Nimmt hingegen die Geschwindigkeit der Bromirung eines Kohlenwasserstoffes in dem Maasse, als die Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden, beträchtlich ab, so gelingt es den Zwischenprodukten, aus welchen die Abspaltung des Alkylradicals noch nicht vor sich gegangen ist, in der ganzen Masse Broms sich zu verbreiten, wodurch für die weitere Einwirkung von Brom auf die Spaltungsprodukte günstigere Bedingungen entstehen. Unter solchen Bedingungen geht wahrscheinlich die Einwirkung von Brom auf Isopropylbenzol vor sich; während dessen Bromirung sammelt sich in dem, zum Auffangen von BrH bestimmten Wasser von den flüchtigen Produkten nur sehr wenig. Analog dem in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe verhält sich Isobutylbenzol, welches C_6Br_6 und Bromsubstitutions-

[1]) Hr. Gustavson hofft in kurzer Zeit im Stande zu sein, eine ausführliche Abhandlung hierüber zu veröffentlichen und beschränkt sich vor der Hand auf die Bemerkung, dass CH_3Br, C_2H_5Br und $CH_2Br.CH_2Br$ von aluminiumbromidhaltigem Brom nicht angegriffen werden, wogegen beide Propylbromüre, Isobutyl- und Amylbromür, wie auch CH_3CHBr_2 schon bei 0° leicht bromirt werden.

produkte des Isobutylbromürs giebt, wogegen Methylbenzol beim Bromiren in Gegenwart von Aluminiumbromid nicht zersplittert wird, sondern Pentabromäthylbenzol liefert. Es werden also die Radicale CH_3 und C_2H_5 nicht, wohl aber Isopropyl, Isobutyl und wahrscheinlich noch andere kohlenstoffreichere von den Homologen des Benzols unter dem Einflusse von Aluminiumbromid haltigem Brom abgespalten.

Hr. Butlerow verliest eine vorläufige Mittheilung über die von Hrn. Wischnegradsky und ihm unternommene Untersuchung des Chinins und Cinchonins. Obgleich Cinchonin und Chinin der Gegenstand zahlreicher Experimente waren, entbehren wir bisher dennoch eines jeden tieferen Einblicks in ihre chemische Structur, ebenso wie in die gegenseitige Beziehung dieser Alkaloide zu einander. Nur die Oxydationsversuche haben Resultate geliefert, welche auf die Natur der hier vorliegenden Gruppen einiges Licht werfen. Hierher gehören vor allem die interessanten Untersuchungen Weidel's und die Experimente von Ramsey und Dobbie; wenn auch der von dem Ersteren gemachte Versuch die rationelle Formel des Cinchonins aufzustellen als verfrüht angesehen werden muss. In Anbetracht dieser mangelhaften Bekanntschaft mit den in Rede stehenden Alkaloiden entschlossen sich die HH. Wischnegradsky und Butlerow Versuche anzustellen, welche die chemische Structur des Chinins und Cinchonins und ihre gegenseitige Beziehung aufklären könnten, liessen aber dabei die Oxydation, mit welcher schon andere Chemiker beschäftigt sind, bei Seite. Unter den von ihnen erprobten Reactionen blieben sie vorläufig bei der Einwirkung der Alkalien stehen und erhielten dabei genügend bestimmte Resultate, welche die Hoffnung aufkommen lassen, dass es ihnen in Zukunft gelingen werde, zu der Lösung der erwähnten Aufgabe zu gelangen.

Gerhardt war bekanntlich der erste Chemiker, welcher aus Cinchonin, unter dem Einflusse von KHO Chinolin, aber scheinbar nicht in reinem Zustande, erhalten hat. Für Chinolin haben Gerhardt und Wertheim auch die aus Chinin, unter dem Einflusse desselben Körpers, entstehende flüchtige Base angesehen. Jedoch ist diese Ansicht, wie weiter unten gezeigt wird, eine irrige. In grösserem Maassstabe hat Versuche mit Cinchonin Greville-Williams ausgeführt. Unter den von ihm eingehaltenen Reactionsbedingungen hat aber augenscheinlich nicht eine einfache Spaltung des Cinchonins, sondern eine tiefergehende Einwirkung, ja vielleicht selbst trockene Destillation statt gefunden. Und in der That hat Williams, anstatt des einheitlichen Chinolins, ein Gemenge mehrerer flüchtigen, nicht nur der Chinolin-, sondern auch der Pyridinreihe angehörigen Basen erhalten. Nach derselben Methode hat auch Lübawin Chinolin, in der Absicht diese Base einem näheren Studium zu unterwerfen, dargestellt. Schon der Siedepunkt des von ihm hergestellten Chinolin-

präparats (215—245°) erlaubt nicht, seine Entstehungsweise für eine reine Reaction anzusehen. Dafür hat aber Lübawin zuerst auf die Bildung einer Säure von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ bei dieser Reaction hingewiesen. Den HH. Wischnegradsky und Butlerow ist es endlich gelungen, Reactionsbedingungen aufzufinden, unter denen die Zerspitterung der in Rede stehenden Alkaloide scheinbar stufenweise und glatt verläuft. Wie sie beobachtet haben, entsteht aus Cinchonin in der ersten Reactionsphase in beträchtlicher Menge Chinolin, welches schon bei der ersten Destillation zwischen 240—250° und hauptsächlich bei 243° (uncor.) überging und ein festes Produkt. Letzteres zerfällt seinerseits in eine andere flüchtige Base und flüchtige Säuren. Die Ausbeute der Säuren und der neuen Base, welche in genügend reinem Zustande (Siedep. circa 170—175°) erhalten wird und wahrscheinlich der Pyridinreihe angehört, ist gleichfalls eine befriedigende. Die Säuren wurden der fractionirten Destillation unterworfen und aus den einzelnen Portionen des Destillats durch fractionirtes Ausfällen Silbersalze dargestellt. Wie die Siedepunkte der Säuren, so weisen auch die ausgeführten Silberbestimmungen darauf hin, dass hier ein Gemenge von Essig- oder Butter-, oder Isobutter- und vielleicht auch Propionsäure vorliegt.

Chinin giebt unter ähnlichen Bedingungen, wie Cinchonin, nicht Chinolin, sondern eine andere, flüchtige Base, welche um circa 40° höher als Chinolin siedet. Diese Base bildet ein gut krystallisirbares, nicht zerfliessliches Chlorwasserstoffsalz, während das entsprechende Chinolinderivat schwer krystallisirt und an der Luft zerfliesst. Die zweite Umwandlungsphase des Chinins ist augenscheinlich identisch mit derjenigen des Cinchonins, d. h. es entstehen dieselben Säuren und dieselbe Base aus der Pyridinreihe. In der Absicht eine ausführliche Untersuchung der erwähnten Reactionen auszuführen, ebenso wie andere Umwandlungsprocesse des Chinins und Cinchonins, mit Ausschluss der Oxydation, kennen zu lernen, machen die HH. Wischnegradsky und Butlerow gegenwärtige vorläufige Mittheilung, um dem Begegnen auf diesem Gebiete mit anderen Chemikern vorzubeugen. Es ist selbstverständlich, dass die Aufklärung der chemischen Structur des Chinolins und der ihm correspondirenden Base aus Chinin, wie auch der oben erwähnten Pyridinbase in den Kreis ihrer Untersuchungen gehört.

Im Anschluss an diese Mittheilung macht Hr. Lubawin bekannt, er habe bei der vor etwa 7 Jahren ausgeführten Darstellung von Chinolin noch der Greville-Williams'schen Methode eine Säuregemenge erhalten, welches, wie aus den Silberbestimmungen in den fractionirt ausgefällten Silbersalzen hervorgeht, nicht nur aus Buttersäure und ihren niederen Homologen, sondern noch, entweder aus ihren höheren Homologen, oder Säuren einer anderen Reihe bestand.

Unter den Säuren war eine, welche die Eigenschaft hatte, gelbgefärbte Salze zu bilden.

Hr. Kasanzeff hat gefunden, dass die Zusammensetzung der flüssigen, beim Pressen durch sämisches Leder unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen hindurchgehenden Goldamalgame eine beständige ist. Dieselben enthalten nämlich unter diesen Bedingungen 0.126 pCt. Gold. Diese Thatsachen führten den Autor zu der Annahme, dass die durch sämisches Leder filtrirbaren Amalgame den Lösungen fester Körper sich analog verhalten. Um diese Vermuthung zu prüfen, versuchte Kasanzeff die flüssigen Amalgame, oder so zu sagen Lösungen von Gold in Quecksilber, auf verschiedene Weise von suspendirtem Golde zu trennen und fand, dass zum Filtriren der Amalgame unter verschiedenen Temperaturverhältnissen am besten sich Capillarröhren von 0.15 bis 0.40 Mm. im Durchmesser eignen. Die auf diesem Wege ausgeführten Versuche ergaben, dass der Gehalt an Gold der bei 0^0 filtrirten Amalgame = 0.110 pCt., bei 20^0 = 0.126 und bei 100^0 = 0.650 pCt. ist. Dabei wurde wahrgenommen, dass in Fällen, wo die Mischungen von Gold mit Quecksilber vor dem Filtriren erwärmt werden, ein gewisser Zeitraum (nicht weniger, als 1 Stunde) nöthig ist, um die Lösung vollkommen zu sättigen. Andere Versuche haben ergeben, dass die Concentration der Lösung weder vom Drucke, unter dem sie filtrirt wird, noch von der äusseren Beschaffenheit des Goldes abhängig ist. Alsdann wurde die Einwirkung von Salpetersäure auf feste und flüssige Amalgame (Lösungen von Gold in Quecksilber) studirt und gefunden, dass es unmöglich ist, einheitliche Goldamalgame vermittelst des Pressens durch Gemsleder herzustellen, und dass die Zusammensetzung des beim Auflösen in Salpetersäure sich bildenden Goldamalgame von der Temperatur der Filtration, der Temperatur der Auflösung in Salpetersäure und der Concentration der letzteren abhängig ist. Ueberhaupt aber haben die auf diesem Wege isolirbaren Amalgame eine gelbe bis braune Farbe und enthalten viel Gold und wenig Quecksilber (8.40—18.40 pCt. Hg). Dieses Verhalten gegenüber der Salpetersäure weist darauf hin, dass, ebenso wie Hydrate in Lösungen, Amalgame in Quecksilber aufgelöst enthalten sein können. Die Versuche werden fortgesetzt.

In der vor Kurzem veröffentlichten Bemerkung des Hrn. Butlerow (diese Berichte XI, 413) zu der von Eltekoff entdeckten Synthese der Olefine war angezeigt worden, dass Frl. Lermontoff bereits seit einem Jahre mit dem Studium analoger Reactionen sich beschäftigt. Obgleich nun, angesichts der von Eltekoff erzielten Resultate, Frl. Lermontoff von der Fortsetzung aller Versuche, welche es schon angefangen, oder die auszuführen es die Absicht hatte, Abstand nahm, wurden jedoch die Versuche abgeschlossen und der Oeffentlichkeit übergeben, welche bereits bestimmte Resultate ergeben hatten, und welche in

naher Beziehung zu der von Butlerow bei Gelegenheit der Umwandlung des Isobutylens in Isodibutylen ausgesprochenen theoretischen Betrachtungen standen. Diese Experimente bestehen in der Einwirkung von CaO, ZnO oder MgO auf Gemische von Isobutylen[1]) mit Trimethylcarbinoljodür. Die besten Resultate wurden mit CaO erzielt, obgleich auch die Verwendung der beiden anderen Oxyde die Ausbeute des Reactionsprodukts nicht besonders beeinträchtigt. Das Experiment wurde in der Weise ausgeführt, dass man das bis auf -10^0 abgekühlte Trimethylcarbinoljodür mit Isobutylen sättigte (auf je 15 Gr. C_4H_9J wurden circa 7—8 Liter des Gases[2]) verwendet) und dieses Gemisch mit dem doppelten, hinsichtlich der von der Theorie zur Bindung der gesammten Jodwasserstoffsäure erforderlichen Quantität CaO in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden lang auf 100^0 erhitzte. Das Reactionsprodukt ist ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe, von denen der eine zwischen 102—105^0 überging, während der Siedepunkt des anderen bei 177—178^0 liegend gefunden wurde. Der erste ist Isodibutylen, der letzte Isotributylen, mit dessen näherem Studium Hr. Butlerow jetzt beschäftigt ist. Der zuletzt genannte Kohlenwasserstoff wird auch erhalten, wenn man Gemenge von Isodibutylen mit Trimethylcarbinoljodür auf dieselbe Weise, wie in dem vorhergehendem Fall behandelt, weshalb die besprochene Reaction durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden kann:

$$C_4H_8 + C_4H_9J - JH = C_8H_{16}$$
$$C_8H_{16} + C_4H_9J - JH = C_{12}H_{24}.$$

Diese Ergebnisse bestätigen Butlerow's Ansicht über den Mechanismus des Condensationsvorgangs des Isodibutylens. Es mag noch erwähnt werden, dass Frl. Lermontoff sich durch specielle Versuche von der Unfähigkeit des Kalks, Isobutylen zu condensiren, überzeugt hat.

Hr. Flawitzky hat gefunden, dass Propylenglycol bei 185.3^0 und nicht bei 188—189^0, wie Wurtz angegeben, siedet und durch $K_2Cr_2O_7$ ausschliesslich zu Essigsäure oxydirt wird. Seine Vermuthung, dass alle primär-secundäre Glycole, wie es beim Isopropylenäthylenglycol der Fall war, unter dem Einflusse wasserentziehen-

[1]) Ein Theil des zu den nachstehenden Versuchen verwendeten Isobutylens wurde nach Puchot's Verfahren dargestellt. Frl. Lermontoff hat gefunden, dass die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs bedeutend vergrössert wird, wenn man mit verdünnter Schwefelsäure (5 Gr. H_2SO_4 und 1 Gr. H_2O) operirt, und dass anstatt des $CaSO_4$ mit Erfolg gestossenes Glas genommen werden kann. Die so modificirte Verfahrungsweise Puchot's gab aus 200 Gr. Isobutylalkohol 36 bis 40 Liter C_4H_8, während bei dem Verfolgen der Vorschrift Puchot's nie mehr als 8 bis 10 Liter erhalten werden konnten.

[2]) Für den Erfolg der Reaction ist es von Wichtigkeit C_4H_9 im Ueberschusse zu nehmen, da widrigenfalls die Ausbeute des Reactionsprodukts beeinträchtigt wird und der Röhreninhalt eine braune Färbung und syrupartige Consistenz annimmt.

der Mittel Gemenge von Ketonen und Aldehyden geben müssen, hat sich an dem Propylenglycol nicht gerechtfertigt. Er hat nämlich beim Behandeln des letzteren mit $ZnCl_2$ oder SO_4H_2 sonderbarer Weise nur Propylaldehyd erhalten.

Vor einigen Jahren hat Hr. Danilewsky eine Substanz „Protalbin," welche er bei Einwirkung von KHO auf Albumin bei niedriger Temperatur erhalten haben soll, beschrieben. Diese Substanz unterscheidet sich hauptsächlich durch ihre saure Reaction, durch die Unfähigkeit unter dem Einflusse salzsauren Pepsins Peptone zu geben, durch die Unzersetzbarkeit ihrer Verbindungen mit Metallsalzen, durch Wasser und Alkohol u. dgl. von den Albuminen. Jetzt sei es ihm gelungen Protalbin durch 8—10 maliges Erhitzen mit 90—92 procentigem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren (jedesmal während 2 Stunden) und darauf folgendes Abkühlen in Albumin zurück zu verwandeln.

Hr. Bogomolez empfiehlt zur Darstellung des Trimethylenbromürs, Allylbromür mit bei 0° gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden lang auf 150° zu erhitzen. Dieses Verfahren soll beinahe absolut reines Trimethylenbromür und nur äusserst wenig unverändertes $C_3H_5Br_2$ nebst über 160° siedenden Produkten geben.

Hr. W. Sorokin hat bei der Oxydation des Diallyls mit $K_2Cr_2O_7$ und SO_4H_2, ausser CO_2, Essigsäure erhalten. Da die Entstehung der Letzteren die jetzt übliche Formel, gegen deren Richtigkeit übrigens bereits von anderer Seite Zweifel erhoben war, zu erklären nicht im Stande ist, so beabsichtigt Hr. Sorokin ein Studium der Derivate des Diallyls, welches Aufschluss über seine Structur geben könnte, zu unternehmen.

Hr. Hemilian berichtet über die Constitution des aus Triphenylmethanchlorid durch HCl-Abspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffs (diese Berichte XI, 837).

Hr. Letny macht Mittheilungen über Veränderung der Theeröle in glühenden Röhren [1]).

Die HH. Beilstein und Kurbatoff haben beim Nitriren des symmetrischen Dichloranilins Dichlornitroanilin, welches bei 170—171° schmilzt und ein bei 222° schmelzendes Acetylderivat giebt, neben dem bei 79° schmelzenden Dichlornitroanilin, dessen Acetylderivat bei 138—149° schmilzt, erhalten. Das erste giebt mit salpetrigem Aether $C_6H_3Cl_2NO_2$ (Schmpkt. 71°), welches bei der Reduction in bei 39° schmelzendes Dichloranilin, dessen Acetylderivat bei 175° schmilzt, übergeführt wird. Das zweite giebt mit salpetrigem Aether Metadichlornitrobenzol (Schmpkt. 33°).

---

[1]) Das Nähere siehe S. 1210 dieses Jahrgangs dieser Berichte.

Hr. Pawlow theilt mit, dass beim Erwärmen des Tetramethyläthylenglycols mit schwacher SO_4H_2 Pinakolin, welches bei der Oxydation Trimethylessigsäure giebt, erhalten wird. Diese Ergebnisse in Gemeinschaft mit der Identität der krystallinischen Form und des Schmelzpunkts der Hydrate des gewöhnlichen Pinakons und des Tetramethylätbylenglycols beseitigen jeden Zweifel bezüglich der Structur des Pinakons.

Hr. Jawein berichtet über Hexylene aus Dimethylpropylcarbinol (Sdpkt. 122.5—123.5° unter 762 Mm. Druck) und aus Diäthylmethylcarbinol (Sdpkt. 121—122.5° unter 758 Mm. Druck bei 0°). Das Hexylen aus dem zuerst erwähnten siedet zwischen 65—67° (757 Mm. Druck bei 0°), hat bei 0° das spec. Gew. 0.702, bei 19° = 0.687 und den Ausdehnungscoëfficienten 0.0017, giebt mit HJ ein bei 142° übergehendes Jodür, verbindet sich mit Brom zu einer Verbindung, welche beim Destilliren sich zersetzt und wird durch CrO_3 zu Aceton, ein kohlenstoffreicheres Keton, Essig- und Propionsäure oxydirt. Diese Eigenschaften führen zu der Formel $(CH_3)_2C \equiv CH.C_2H_5$. Unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure (mehr als 2 Vol. SO_4H_2 auf 1 Vol. H_2O) giebt der Kohlenwasserstoff Dihexylen, welches zwischen 193—197° siedet und dessen spec. Gew. bei 0° = 0.796, bei 19° = 0.786 und dessen Ausdehnungscoëfficient = 0.00065 ist. Als Dampfdichte wurde die Zahl 5.88 gefunden, während die Theorie 5.81 verlangt. Das Hexylen aus Diäthylmethylcarbinol ist bereits von Caykowsky hergestellt worden. Es siedet bei 69.5—71° [760 Mm. bei 0°][1]), hat bei 0° das spec. Gew. 0.702, bei 19 = 0.698 und den Ausdehnungscoëfficienten = 0.00116. Unter dem Einflusse von CrO_3 giebt es Essigsäure und ein Gemenge von Ketonen, dessen Hauptheil zwischen 60—86° (Methyläthylketon?) und nur wenig von 86 bis 123° überging. Diese Oxydationsprodukte führen zu der Formel $(CH_3)(C_2H_5)C \equiv CH.CH_3$. Das aus diesem Kohlenwasserstoff hergestellte Dihexylen siedet zwischen 196—199° und hat bei 0° das spec. Gew. 0.809, bei 19° = 0·798 und den Ausdehnungscoëfficienten = 0.00080. Als Dampfdichte wurde die Zahl 5.97 erhalten, während die Theorie 5.81 verlangt.

Hr. M. Lwow giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, die Polymerisation des Vinylbromürs gehe vorzüglich unter dem Einflusse der Strahlen des am meisten brechbaren Theiles des Spectrums vor sich. Einmal hervorgerufen, wird sie nur im Falle einer hinreichenden Insolirung erschöpft. Im flüssigen Zustande wird C_2H_3Br durch das Licht schneller verändert, als im gasförmigen. Die Polymerisation des gasförmigen Bromürs geht im zerstreuten Licht nur äusserst langsam von statten. — Ausser den bereits von Baumann beschriebenen

[1]) Caykowsky fand den Siedepunkt zwischen 68—72° liegend.

Eigenschaften des Polymerisationsprodukts hat Hr. Lwow noch die folgenden beobachtet. Es siedet unter 760 Mm. Druck bei 15—16° und löst sich leicht, ohne dass seine Zusammensetzung oder Eigenschaften verändert werden, in Jodmethyl und überhaupt in den Jodanhydriden primärer Alkohole, desgleichen auch in Bromoform, Bittermandelöl und in Anilin, während nach Baumann's Beobachtungen die in Rede stehende Verbindung blos von kochendem $CHCl_3$ und Benzol und zwar nur wenig aufgenommen werden sollte. Concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) löst das Polymerisationsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur, unter Erzeugung einer amorphen, in Alkohol löslichen Bromnitroverbindung, auf. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° findet eine Reduction statt. *Das Reductionsprodukt schmilzt bei 95°, ist etwas in Aether, gar* nicht in Alkohol löslich. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die HH. Paul und Alexander Saytzeff haben durch Zusammenbringen von normal-buttersaurem Aethyl, Jodallyl und granulirtem Zink - Diallylpropylcarbinol dargestellt. Der neue Alkohol, dessen Ausbeute 20 pCt. der theoretischen Menge nicht übersteigt, ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche unter 756,7 Mm. Druck bei 194° siedet, bei öfter wiederholtem Destilliren unter Wasserabscheidung sich theilweise zersetzt und einen charakteristischen, etwas sauren und terpentinartigen Geruch hat. Sein spec. Gew. ist bei 0° = 0.8707, bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen = 0.8564 und der Ausdehnungscoëfficient = 0.0089. Diallylpropylcarbinol verbindet sich sehr energisch mit Brom; das Additionsprodukt ist jedoch äusserst unbeständig. Wird zu dem durch viel Aether verdünnten Alkohol die theoretische Menge Brom bei 0° hingesetzt und die Lösung unter einen Exsiccator hingestellt, so beginnt selbst unter diesen Bedingungen mit zunehmender Concentration der Lösung eine starke Zersetzung und reichliche Bromwasserstoffentwickelung. Dieser Umstand verhinderte die Autoren, die Menge des addirten Broms genau zu bestimmen. Unter dem Einflusse von $K_2Cr_2O_7$ und SO_4H_2 giebt der in Rede stehende Alkohol CO_2, Butter-, Essigsäure und zwei andere, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren. Von den Letzteren krystallisirt die eine in nadelartigen Krystallen, die andere ist bisher in der Form eines dickflüssigen Syrups erhalten worden. Ihre Untersuch ist wegen Mangel an Material noch nicht abgeschlossen.

Ausser diesem Alkohol sind im Laboratorium des Hrn. A. Saytzeff noch die folgenden dargestellt worden: Allyldiäthyl-, Allyl*dipropyl- und Diallyläthylcarbinol. Die Beschreibung ihrer Eigen*schaften verspricht Hr. Saytzeff demnächst zu geben.

Hr. Krakau theilt mit, dass er auf Veranlassung des Hrn. A. Butlerow sich mit der Untersuchung des Styrols und seiner Polymeren beschäftigt habe. Diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung

hat bisher folgende Resultate ergeben. Das Drehungsvermögen des aus verschiedenen Storaxsorten vermittelst Destillation mit Wasserdämpfen hergestellten Styrols ist verschieden (— 6.8°, — 5.6°, — 3.8, — 0.6°), ebenso wie das spec. Gew. (bei 0° = 0.912, 0.911, 0.915, 0.926), welches gewöhnlich geringer als dasjenige des Cynnamols ist (bei 0° = 0.925). Das nach Fittig's Verfahren dargestellte Cynnamol geht vollständig bei 144—145° (759 Mm.) über, wobei etwas Metastyrol gebildet wird. Das Styrol hingegen, über welches Hr. Krakau verfügte, hatte keinen constanten Siedepunkt. Es begann gewöhnlich bei 144° zu kochen, die Temperatur stieg jedoch alsdann stets bis auf 154° und sogar darüber hinauf. Während eines Jahres erlitt das Drehungsvermögen verschiedener Styrolportionen keine Veränderung, während die spec. Gewichte, in Folge von Metastorylbildung grösser wurden und zwar um so grösser, je geringer das Drehungsvermögen der betreffenden Portion war:

Rotationsvermögen	spec. Gew. bei 0° ursprünglich	1 Jahr nachher	Differenz
— 0.6°	0.926	0.936	+ 0.010
— 3.8	0.915	0.921	+ 0.006
— 5.6	0.911	0.914	+ 0.003
— 6.8	0.912	0.914	+ 0.002

Das Rotationsvermögen der bei — 5.6° rotirenden Portion Styrol nahm nach der Destillation (in dem Destillationskolben war Metastyrol zurückgeblieben) zu, wurde nämlich = 7.2°, während das spec. Gewicht im Gegentheil geringer wurde (bei 0° vor der Destillation = 0.911, nach = 0.907). Diese Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass das rohe aus dem Storax gewonnene Styrol, wie dies auch van't Hoff gezeigt hat, kein chemisch einheitliches Produkt vorstellt. Hr. Krakau beschäftigt sich gegenwärtig mit der Lösung der Frage, ob chemisch reines Styrol optisch activ ist und hofft künftig die dabei erzielten Resultate mittheilen zu können.

Von den Polymeren des Styrols hat Hr. Krakau Distyrol und Metastyrol näher untersucht. Das nach Erlenmeyer hergestellte Distyrol ist ein in Wasser untersinkendes, farbloses Oel von violetter Fluorescenz. Es siedet, sich theilweise zersetzend, ohne aber Styrol zu regeneriren, etwas über 300°. Die Formel dieses Kohlenwasserstoffs ist, wie die Analyse und Dampfdichtebestimmung zeigen, $C_{16}H_{16}$. Das von Erlenmeyer beschriebene krystallinische Bromür ist dem Autor darzustellen nicht gelungen. Das Nitroprodukt des Styrol ist amorph, die Oxydationsprodukte sind noch nicht untersucht worden. Beim Erhitzen geht Distyrol in Styrol nicht über. Metastyrol entsteht aus Styrol unter dem Einfluss der Wärme und des Lichts. Alkali-Metalle verwandeln Styrol in Metastyrol unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen nur dann, wenn aus ihnen nicht näher untersuchte, amorphe

Verbindungen entstanden sind. Jegliche Beimengungen verzögern die Bildung des Metastyrols. Besonders stark verhindern die Polymerisation selbst unbedeutende Quantitäten Jod, Schwefel und Brom. Bei der Destillation des in Rede stehenden Polymers (in zugeschmolzenen gebogenen Röhren) entstehen Styrol (Sdpkt. 142—146°, liefert krystallinisches, charakteristisch riechendes Bromür, giebt das von selbst zersetzliche Jodür und bildet beim Erhitzen Metastyrol) und Distyrol (siedet, sich zersetzend, über 300°, fluorescirt und bildet kein krystallinisches Bromür). Zum Schlusse weist Hr. Krakau noch darauf hin, dass das von einigen Chemikern als drittes Polymer bezeichnete Polystyrol, wie aus seinen Eigenschaften und aus den früheren Untersuchungen Howard's geschlossen werden kann, Stilben ist. Hr. Krakau hofft für die Richtigkeit dieser Ansicht bald Beweise anführen zu können und behält sich die Fortsetzung des Studiums der Polymere des Styrols vor.

Bei dieser Gelegenheit erlaubt sich ihr Correspondent mitzutheilen, dass sich die russische chemische Gesellschaft mit der physischen unter dem Namen „russische physico-chemische Gesellschaft" vereinigt hat. Dem Statut zufolge werden von nun an, ausser den gewöhnlichen Sitzungen der einzelnen Sectionen, während des Jahres noch zwei Sitzungen der vereinigten Gesellschaft veranstaltet. In der ersten Sitzung der vereinigten Gesellschaft wurden folgende Vorträge gehalten. Von Hrn. Mendelejeff „über eine neue, nach seinen Anweisungen construirte Waage", „über die Vertheilung der Temperatur auf der Erdoberfläche" von Hrn. Wocikoff und von Hrn. Potilitzin „über Reaktionen, welche unter dem Einflusse der dunklen Entladung vor sich gehen, und über Verbindung des Sauerstoffs mit Stickstoff beim Erhitzen". Ihr Correspondent beschränkt sich nur auf einen kurzen Bericht der interessanten Mittheilung des Letzteren.

Unter dunkler Entladung versteht man bekanntlich diejenige Form elektrischer Entladung, bei welcher die Moleküle des isolirenden Körpers (z. B. eines Gases) unter dem Einflusse der Condensation polarisirt werden und wie alle zusammen, so auch ein jedes für sich genommen, die Uebertragung der Elektricität von der einen Armatur auf die andere begünstigen. Dadurch wird die Entladung in eine Menge kleiner Entladungen unter den einzelnen Molekülen vertheilt, der Funken zerstreut und so entsteht eine schwache Temperaturerhöhung. In allen Entladungsformen wirkt die Elektricität wie Wärme. Ebenso wie die letztere strebt die Elektricität zusammengesetzte Gase in ihre Elemente, die Moleküle einfacher Körper in Atome, welche sich alsdann an der Grenze des Funkens, je nach den Bedingungen, zu mehr oder weniger complicirten Gruppen vereinigen, zu zerlegen, Nimmt man an, dass bei der Entstehung eines Moleküls aus ungleich-

artigen, wie aus gleichartigen Atomen Wärme entbunden wird, so gelangt man nothwendig zu dem Schlusse, dass die Verbindungstönung einer complicirten Verbindung die algebraische Summe der bei der Reaction statthabenden Wärmewirkungen ist. Die Summe wird + oder — sein, je nachdem, ob bei der Zersetzung der elementaren Moleküle mehr oder weniger Wärme absorbirt wird, als bei der Bildung zusammengesetzter entbunden. Wenn auf diese Weise das Experiment lehrt, dass z. B. bei der Bildung von H_2O 58900 Wärmeeinheiten frei werden, so drückt diese Zahl nur die Differenz zwischen der Bildungstönung von H_2O (t) und Zersetzungstönung von O_2 und H_2 (—) aus. Da aber bei Zersetzung nur des Sauerstoffs allein mehr als 40000 Wärmeeinheiten absorbirt werden, so ist es leicht zu begreifen, weshalb zur Hervorrufung des Anfangs der Reaction Erwärmung nöthig ist. Bei der Bildung von C_2H_2 werden 58000 Wärmeeinheiten absorbirt. Nun sind aber zur Ueberführung des Kohlenstoffs in Gasform und zur Zersetzung seines Moleküls ca. 88000 Wärmeeinheiteiten erforderlich. Folglich wird bei der Verbindung von C mit H zu C_2H_2 in der Wirklichkeit Wärme frei, jedoch eine geringere (88000 — 58000 = 32000), als die, welche bei der Zersetzung der elementaren Moleküle absorbirt wird. Reactionen bei deren Verlauf beträchtlich viel Wärme entbunden wird, gehen, einmal hervorgerufen, von selbst fort; diejenigen aber, bei denen die Summe der Wärmewirkungen gering ist, erfordern eine fortwährende Anwendung einer äusseren Kraft zur Zersetzung der elementaren Moleküle. Die Reactionen verlaufen gewöhnlich bis zu einer durch entgegengesetzte Umwandlung bedingten Grenze; woraus der Schluss zu ziehen ist, dass sie in der Dissociationsperiode und dabei nicht zu ihrem Anfang, sondern in der zweiten Hälfte vor sich gehen. Deshalb erheischt die Bildung von Verbindungen, welche unter Wärmeabsorption entstehen, einen bestimmten Erwärmungsgrad und eine Entfernung der entstandenen, unbeständigen Produkte aus dem erwärmten Medium. Allen diesen Bedingungen entspricht die Einwirkung des elektrischen Funkens und besonders der dunklen Entladung, bei welcher noch eine geringere Anzahl von Molekülen auf einmal und ausserdem in kaltem Medium erhitzt wird. Folglich müssen unter ihrem Einflusse vorzüglich unter Wärmeabsorption entstehende Verbindungen gebildet werden. Der Funken wird die Bildung derjenigen Verbindungen hervorrufen, deren Dissociationsperiode innerhalb hoher Temperaturen liegt, wie z. B. C_2H_2 und seine noch weniger gesättigten Condensationsprodukte. Unter dem Einflusse der dunklen Entladung werden hingegen Verbindungen producirt, deren Dissociationsperiode bei niedrigeren Temperaturen beginnt, z. B. complicirte Condensationsprodukte und complicirte Stickstoffverbindungen. Und in der That werden diese Schlussfolgerungen, wie auch die Ansicht, dass Elektri-

cität wie Wärme wirkt, durch einen Vergleich der Reactionsprodukte, welche unter dem Einflusse der Entladung entstehen mit denen, welche auf pyrogenetischem Wege gebildet werden, bestätigt. So liefert C_2H_2 in Weissgluth weniger gesättigte Verbindungen und zersetzt sich zum Theil in C und H. Dasselbe findet unter dem Einflusse des Funkens statt.

Rothgluth und dunkle Rothgluth verwandeln C_2H_2 nur in verschieden gesättigte Condensationsprodukte und H, wobei mit zunehmender Temperatur der Sättigungsgrad dieser Derivate abnimmt. Eine ähnliche stufenartige Zersetzung und Condensation im Moment der Ausscheidung findet auch, wie Berthelot's Experimente dargethan haben, bei der dunklen Entladung statt. CO giebt unter dem Einflusse der letzteren weniger gesättigte Produkte: C_4O_3, C_5O_4 u. s. f., welche denjenigen bei der Oxydation des Kohlenstoffs auf nassem Wege und bei niedriger Temperatur entstehenden ähnlich sind. Aus PH_4 entstehen gleichfalls, wie unter dem Einflusse der Wärme, so auch der Entladung dieselben Produkte: P_2H_4 und P_2H. Die Analogie zwischen der Wirkung der Wärme und der Elektricität tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Reaction beim Erwärmen und gleichzeitigem Abkühlen, d. h. unter Bedingungen, unter welchen die Entladung vor sich geht, leitet. So hat Hautefeuille beim Durchleiten des Sauerstoffs durch Deville's Röhre (chaude et froide) Ozon und der Autor beim Durchleiten von von Stickstoffverbindungen gereinigter Luft durch dieselbe, Verbindungen des Sauerstoffs mit Stickstoff erhalten.

---

327. R. Gerstl, aus London, den 13. Juni 1878.

Chem. Ges. 2. Mai. Ein Vortrag von S. H. Vines über „Pflanzenphysiologie von chemischem Standpunkte" war ein bündiges Resumé aller auf diesem Gebiete seit Priestley ausgeführten Arbeiten. Besondere Aufmerksamkeit wird gewidmet der Function des Chlorophylls und dem Ursprunge der Pflanzensäuren.

Chem. Ges. 16. Mai. H. G. H. Fenton, „Wirkung von Hypochloriten auf Harnstoff." Wird Harnstoff in Gegenwart von Aetzalkalien und in der Kälte mit Hypochlorit behandelt, so wird nur etwa die Hälfte des Stickstoffs frei. Wendet man aber statt des Aetzkalis ein alkalisches Carbonat an, so wird aller Stickstoff entbunden. Der im ersteren Falle zurückgebliebene Stickstoff existirt als Cyanat und nimmt Verfasser an, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$2N_2H_4CO + 3NaClO + 2NaOH = 2NaCNO + N_2 + 3NaCl + 5H_2O$$

verläuft. Die quantitative Bestimmung von Harnstoff mittelst Unterchlorigsäure ist bedeutend genauer als die mittelst Hypobromit.

Hr. Armstrong meinte, dass des Verfassers Resultate zu Gunsten der von Gamgee und Wanklyn für den Harnstoff vorgeschlagenen Formel $C\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH \\ OH \end{matrix}\right.$ zu sprechen scheinen. Dieser Ansicht steht freilich die Thatsache entgegen, dass, wie die HH. Foster und Russell im Laufe der Discussion bemerkt hätten, die Zersetzung des Oxamids durchaus keine vollständige sei.

R. Spence und A. Esilmann, „Nachweis und Bestimmung von freien Mineralsäuren in verschiedenen Fabriksprodukten." Die Methode beruht auf der Thatsache, dass die deutlich gelbe Färbung einer sehr verdünnten Lösung von Eisenperacetat von freier Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure augenblicklich entfärbt wird. Die Normallösung besteht aus 10 Theilen Eisenalaun und 8 Theilen krystallisirtem essigsauren Natron in 1000 Theilen 8 procentiger Essigsäurelösung.

T. Bailey, „Verhalten von Filtrirpapier wegen Lösungen von Metallsalzen und Nachweis von Cadmium." Quantitative Versuche zeigten, dass Filtrirpapier Silbersalze aus dessen Lösungen zurückzuhalten im Stande ist. Aehnliches ist bei Quecksilbersalzen von Andern beobachtet worden. Dies veranlasste den Verfasser mittelst Schwefelwasserstoffs zu untersuchen, wie weit eine Metallsalzlösung, auf Fliesspapier getröpfelt, sich ausbreite, und er fand, dass in dieser Beziehung merkliche Verschiedenheit zwischen verschiedenen Metallen existirt. Ganz kleine Mengen von Cadmium können in Folge dieses Umstandes in Gegenwart von Kupfer, Nickel u. s. w. schnell nachgewiesen werden. Man lässt einige Tropfen der zu prüfenden Salzlösung auf Filtrirpapier fallen, wartet ein, zwei Minuten und setzt das feuchte Papier der Wirkung von Schwefelwasserstoffgas aus; man erhält, wenn Cadmium mit obigen Metallen gegenwärtig ist, einen schwarzen Fleck mit gelbem Rande.

S. Siguria und M. M. P. Muir, „Salbeiöl." Das Oel besteht hauptsächlich aus zwei Terpenen, einer sauerstoffhaltigen Flüssigkeit und einem Kampher. Diese Abkömmlinge unterscheiden sich durch verschiedene Siedepunkte u. s. w.

	Siedepunkt	spec. Gew. bei 15°	Brech.-Index bei 20° für II	spec. brech. Energie	Drehungsvermögen für Natronflamme
1. Terpen	152—156°	0.8435	1.46071	0.546	+ 12.4
2. -	162—167°	0.8653	1.4658	0.538	+ 13.4
Salviol . .	197—203°	0.934	1.4623	0.495	+ 16.19

Oxydation des ersten Terpens liefert Essig- und Kohlensäure; die des zweiten Oxalsäure, und die des Salviols, Oxal-, Kohlen- und Cyanwasserstoffsäure. Salviol geht bei Behandlung mit Phosphorpentoxyd zum grössten Theil in Cymol über; doch trat auch eine kleine Menge eines nicht weiter untersuchten Terpens auf.

Absolut reines Salbeiöl, wovon die Verfasser nur eine geringe Menge zur Verfügung hatten, bestand beinahe ausschliesslich aus einem dunkel smaragd-grünen, bei 264—270° siedenden Terpen, $C_{15}H_{24}$, von spec. Gew. 0.9198.

J. B. Hanney, „Brom und Schwefel". Beim Lösen von Schwefelblumen in Brom blieb ein unlöslicher Rückstand, etwa 0.08 pCt. der Masse ausmachend, der sich näher untersucht als prismatischer Schwefel erwies. Stangenschwefel löst sich in Brom vollständig. Das Spectrum des Dampfes, der über einer aus Brom und Schwefel in gleichen Aequivalentmengen bestehenden Flüssigkeit schwebt, zeigt selbst bei 0° die charakteristischen Linien des Broms. Beim Lösen von mehr Schwefel verschwanden diese Linien im Spectrum und zeigten sich nur beim Erhöhen der Temperatur wieder. Der Verfasser bezweifelt die Existenz irgend welcher definitiven Verbindungen zwischen Brom und Schwefel, da die Siedepunkte verschiedener Mischungen beider Elemente allmählig, ohne alle Unterbrechung, aufeinanderfolgen. Untersuchung der Dampfspannungen ergab dasselbe negative Resultat.

Aus einer Lösung von metallischem Arsen in der Mischung SBr scheiden sich bei — 18° schöne, dunkelrothe Krystalle der Verbindung AsS_2Br_3 aus.

T. Carnelley und W. C. Williams, „Bestimmung von hohen Siedepunkten." Salze, deren Schmelzpunkte bekannt sind, werden in Capillarröhrchen den Dämpfen der zu bestimmenden Substanz ausgesetzt.

T. Carnelley, „Hohe Schmelzpunkte." Verfasser corrigirte frühere Angaben in Bezug auf die Schmelzpunkte verschiedene Verbindungen.

Chem. Ges. 6. Juni. Gladstone und Tribe, „Analogie zwischen der Wirkung des Cu—Zn-Paares und jener von occludirtem und nascirendem Wasserstoff." Vor Kurzem haben Verfasser gezeigt, dass mit Wasserstoff beladenes, fein vertheiltes Kupfer Kalisalpeter in Nitrit und Ammoniak überführt. Sie haben seither gefunden, dass chlorsaures Kali durch das gleiche Mittel zu Chlorid reducirt wird, und dass das Cu···Zn-Paar Nitrobenzol in Gegenwart von Wasser in Anilin verwandelt. Die folgende Zusammenstellung zeigt vergleichsweise die Resultate des Cu—Zn-Elementes und einiger analoger Reductionsmittel. Die in Cursivschrift gedruckten Ergebnisse sind bereits von Andern beobachtet worden.

Substanz in wässriger Lösung	Körper abgeleitet				
	mittelst Cu — Zn	mittelst Pd-Wasserstoff	mittelst Pt-Wasserstoff	mittelst Cu-Wasserstoff	mittelst Wasserstoff condensirt in Kohle
chlorsaures Kali . . .	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid
salpetersaures Kali . .	*Nitrit und* NH_3	*Nitrit und* NH_3	Nitrit (?) and NH_3	Nitrit and NH_3	keine Wirkung
Ferricyankali	Ferrocyankali	*Ferrocyankali*	Ferrocyankali	—	Ferrocyankali
Nitrobenzol	Anilin	Anilin	Azobenzol	—	—
Indigo, in schwacher Kalilösung	Indigoweiss	Indigoweiss	—	—	—
schweflige Säure . . .	Schwefel	Schwefelwasserstoff	Schwefel (?)	—	—
arsenige Säure	Arsenwasserstoff	Arsen	Arsen	—	—

Die erwähnte Reaction des Nitrobenzols kann mit Vortheil zum Nachweis kleiner Mengen desselben benutzt werden. Das frisch bereitete Metallpaar wird mit der zu prüfenden Flüssigkeit und etwas Wasser übergossen, einige Minuten gekocht, filtrirt, gekühlt und tropfenweise mit Bleichkalklösung versetzt. Nitrobenzol kann auf diese Weise in 5 Cc. einer 5 pCt. enthaltenden Lösung mit Sicherheit constatirt werden.

Wright und Luff, „Die Alkaloide des Aconits". Entwässern des Aconitins durch Erhitzen mit einer Säure, am besten Weinsteinsäure, liefert Apoaconitin, $C_{33}H_{41}NO_{11}$. Aetzalkalien spalten Aconitin in Benzoësäure und Aconin, $C_{26}H_{39}NO_{11}$, löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Aether. Muthmasslich sind die von Hübschmann als Napellin und Acolyctin beschriebenen Körper nichts anderes als mehr oder minder reines Aconin. Behandlung des Aconitins mit wasserfreier Essig- und Benzoësäure lieferte Acetyl- und Benzoyl-Apoaconitin, $C_{33}H_{40}(C_2H_3O)NO_{11}$ und $C_{33}H_{40}(C_7H_5O)NO_{11}$. Die letztere Verbindung kann mittelst Benzoësäureanhydrid auch aus Aconin gewonnen werden. Verfasser construiren die genannten Verbindungen in folgender Weise:

Aconitin . . . . $C_{26}H_{35}NO_7\left(\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OCOC_6H_5\end{matrix}\right.$

Apoaconitin . . . $C_{26}H_{35}NO_7\left(\begin{matrix}=O\\-OH\\-OCOC_6H_5\end{matrix}\right.$

Aconin . . . . . $C_{26}H_{35}NO_7\left(\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$

Dibenzoyl-Apoaconin oder Benzoyl-Apoaconin $\Big\}\, C_{26}H_{35}NO_7\left(\begin{matrix}=O\\-OCOC_6H_5\\-OCOC_6H_5\end{matrix}\right.$.

Pseudoaconin giebt analoge Derivate.

Ausser krystallinischem Aconitin liefert *A. napellus* noch bedeutende Mengen nicht krystallisirbarer Alkaloide, die sich wohl im Gange des Ausziehungsprocesses aus dem Aconitin bilden.

Wright und Luff, „Die Veratrum-Alkaloide". Die Verfasser wiesen auf die divergirenden Angaben von Couerbe, Merck, Weigelin u. A. hin und schrieben dies dem Umstande zu, dass die Originalbasen im Extractionsverfahren Veränderungen erleiden. Der pulverisirte Samen von *Veratrum sabardilla* wurde mit alkoholischer Weinsteinsäure ausgezogen, der Auszug verdampft, die concentrirte Flüssigkeit von Harz befreit und nun wiederholt mit Aether geschüttelt. Es wurden drei Alkaloide abgeschieden:

1) Veratrin (Couerbe's Veratrin), $C_{37}H_{53}NO_{11}$, das beim Verseifen in Dimethylprotocatechusäure und eine neue Base Verin, $C_{28}H_{45}NO_8$, zerfällt. Verfasser schlagen vor, die Bezeichnung Veratrin nur für obiges Alkaloid zu gebrauchen.

2) Cevadin (Mercks's Veratrin), $C_{39}H_{49}NO_9$. Alkalien spalten es in Methylcrotonsäure (Cevadinsäure von Pelletier und Caventou) und eine Base Cevin, $C_{27}H_{43}NO_8$. Die Structur des Cevadins dürfte sein

$$C_{27}H_{41}NO_6 \begin{matrix} \cdots OH \\ \cdots O.COC(CH_3) \end{matrix} = C_2.$$

3) Cevadillin, eine amorphe Base der Zusammensetzung $C_{34}H_{53}NO_8$, und von einiger Aehnlichkeit mit Weigelin's Saberdillin, von der übrigens keine Spur entdeckt werden konnte.

J. W. Thomas, „Wirkung von Salzsäure auf verschiedene Salze". Sulfate, Nitrate u. s. w. wurden theils mit trockenem Salzsäuregas, theils mit Salzsäure in wässeriger Lösung behandelt.

Mills und Wilson, „Wirkung von Oxyden auf Salze". Mathematische Formeln von magern Experimentaldaten abgeleitet.

A. Senier und J. G. Low, „Prüfung auf Glycerin". Beruht auf der bekannten Thatsache, dass Borax mit Glycerin befeuchtet die Bunsenflamme grün färbt. Es gelang mittelst dieser Methode 1 pCt. Glycerin in Milch und $\frac{1}{10}$ pCt. in Bier nachzuweisen.

G. S. Johnson, „Ammoniumtrijodid". Wurde durch Sättigen einer kräftigen wässerigen Lösung von Jodammonium mit Jod erhalten, und auch durch Zusammenreiben von Jodammonkrystallen mit Jod und ein wenig Wasser. Verdunsten über Schwefelsäure lieferte nach einigen Tagen die Verbindung in dunkelblauen Prismen, die mit viel Wasser versetzt zerfallen, in wenig Wasser aber sich unverändert lösen.

---

328. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Ernest Solvay in Brüssel. Verfahren und Apparate um der Ammoniaksoda eine grössere Dichtigkeit zu geben und dieselbe theilweise in kaustische Soda umzuwandeln. (D. P. 1286, v. 1. Dec. 1877; Engl. P. 2687, v. 12. Juni 1877). 1) Die lockere Ammoniaksoda wird zur Erzielung grösserer Dichtigkeit geschmolzen und dann gegossen oder granulirt. Aus einem Trichter gelangt die noch feuchte Soda continuirlich oder mit Unterbrechung in eine Mulde. Die sich hier aus doppelkohlensaurem Salz entwickelnde Kohlensäure, sowie Ammoniak und Wasserdampf werden durch ein Rohr abgeleitet. Von der Mulde sinkt das Salz tiefer in eine Art senkrechter Retorte, wo es allmälig bis zum Schmelzen erhitzt wird und aus der es unten ab-

gelassen wird. Es sind noch zwei Modificationen des Ofens angegeben, die sich besonders auf die Form der Retorte beziehen; dieselbe ist immer ganz vom Feuer umgeben. In dem einen Falle enthält der Ofen im Innern eine Glocke, welche bewirkt, dass die Dicke der zu erhitzenden Sodaschicht verringert wird. Die Schmelzgefässe bestehen aus Eisen. Zur Verhütung der Oxydation durch die Flammen erhalten sie, wenn nicht die reducirende Flamme einer Siemens-Feuerung angewendet wird, einen Ueberzug von feuerfestem Thon; auch ein Anstrich mit Boraxlösung hat sich gut bewährt. Zur raschen Kühlung der abgestochenen Soda wird Wasser darauf gespritzt, aber in so geringer Menge, dass dasselbe sofort verdampft und nicht von der Soda aufgenommen wird. Um die Soda zu granuliren, lässt man sie auf eine rotirende Metallplatte fliessen, auf die gleichzeitig ein Strahl feinzerstäubten Wassers gerichtet wird. — 2) Die Ammoniaksoda enthält in der Regel gar kein kaustisches Natron. Um dies zu erzeugen, was für manche Zwecke erwünscht ist, wird Wasserdampf durch oder auf die geschmolzene Soda gepresst, wodurch Kohlensäure ausgetrieben wird. Durch die Dauer der Dampfinjection kann der Grad der Kausticität bemessen werden.

Henry Pease, Wil. Jones und Walsh in Middlesborough. Rotirende mit stationärem Rührer versehene Zersetzungspfanne zur Bereitung von Kalium- und Natriumsulfat. (D. P. 1125, v. 20. Oct. 1877.) Ein Theil dieses Patentes ist bereits auf S. 681 dieses Jahrg. der Ber. als Engl. P. 1760, v. 5. Mai 1877 beschrieben. Die hier noch anzugebende wesentliche Neuerung besteht darin, dass die Pfanne rotirt, während die Rührer fest sind. Jene ist aus Schmiedeeisen construirt und mit Gusseisen ausgefüttert. Die Pfanne ruht auf einem Zapfen, welcher durch ihre Mitte hindurchgehend mit den Trägern des Daches in Verbindung steht. Ein Kragen, welcher einen Theil der Pfanne bildet, legt sich um den centralen Zapfen und verhindert, dass die Chemikalien in das Lager überlaufen. Rings um die äussere Kante der Pfanne ist ein Kranz angebracht, welcher in einem an dem Mauerwerk befestigten ringförmigen Kanal hinabreicht. Dieser ist mit feinem Sand gefüllt, durch welchen Verschluss die Luft von den Gasen der Pfanne abgehalten wird. Ein Zahngetriebe auf der unteren Seite der Pfanne versetzt diese in Umdrehung. Dieselbe wird durch einen mechanisch zu handhabenden Schöpflöffel beschickt und entleert.

Edw. Andrew Parnell in Swansea. Verfahren zur Darstellung von schwefliger Säure durch Glühen von schwefelsaurem Zink mit Reductionsmitteln in einem geschlossenen Ofen. (D. P. 1351, v. 8. Sept. 1877.) Schwefelsaures Zink wird mit Schwefelzink (Blende) gemischt und geglüht, und zwar wird das Erz in fein vertheiltem Zustand mit concentrirter Zinkvitriollösung in solchem Verhältniss ge-

mischt, dass das Zink der Blende ungefähr den dritten Theil des im Zinkvitriol enthaltenen ausmacht. Die Mischung wird in einem geschlossenen Ofen erhitzt und die sich entwickelnde schweflige Säure in Schwefelsäurekammern geleitet. Die Zersetzung beginnt schon unter Rothglühhitze.

Friedrich Siemens in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Presshartglas. (D. P. 1333, v. 14. Nov. 1877.) Das bereits früher landrechtlich patentirt gewesene Verfahren besteht in der Anwendung von Formen aus Metall, Thon und anderen festen Körpern und in dem Pressen des bis zum Weichwerden erhitzten Glases in und zwischen diese Formen, wobei es gleichzeitig derart abgekühlt wird, dass es gehärtet wird. Der Kühlofen wird dadurch entbehrlich. Es empfiehlt sich, das zu härtende Glas nicht direct mit den Flächen der Formen in Berührung zu bringen, sondern ein dünnes Tuch, ein Papierblatt oder ein feines Metallgewebe dazwischen zu bringen.

H. Borchard in Berlin. Herstellung künstlichen Marmors. (D. P. 1252, v. 16. Aug. 1877.) Der zur Anwendung kommende Sand wird zunächst von den darin enthaltenen animalischen Bestandtheilen gereinigt. Die etwa 5 bis 6 pCt. betragenden unwirksamen Stoffe werden durch Infusorienerde ersetzt. Auf 100 Theile dieses Sandes kommen 6 bis 7 kohlensaurer Kalk, 3 Talk, 4 Gyps und 3 Feldspath. Die Masse wird mit geringem Wasserzusatz in Formen gebracht und gebrannt.

J. Osann in Düsseldorf. Auskleidung der Bessemerbirne oder des Flussstahlflammofenherdes mit einem Kohlenfutter und Ueberführung des in einem so hergestellten Apparate erzeugten Zwischenproductes in einen Apparat von gewöhnlicher Construction behufs Vollendung des Processes. (D. P. 1325, v. 26. Juli 1877.) Es wird dadurch die Anwendung phosphorreicher Rohmaterialien ermöglicht. Das Kohlenfutter wird aus festen Koks oder Gasretortengraphit mit Hartpech hergestellt.

Francis John Bolton in London. Verarbeitung und Trennung von Erzen. (Engl. P. 2619, v. 7. Juli 1877.) Die Erfindung bezieht sich namentlich auf die Abscheidung von Eisen aus einem Gemisch von Eisen- und Kupferpyriten und Blende. Die Erze werden in einem Ofen geröstet, wobei sich magnetisches Eisenoxyd bildet. Vermittelst Elektromagnete, die zu einer Kette ohne Ende angeordnet sind, wird dieses herausgeholt; durch Umkehrung des elektrischen Stromes werden die Magneteisentheilchen von dem Magnet abgelöst. Die schüttelnde Bewegung, die dem letztern mitgetheilt wird, bewirkt, dass die nicht-magnetischen Theilchen, die sich zwischen den magnetischen befinden, herabfallen.

Heinrich Mühlrad in Magdeburg. Wasserfilter bei möglichst grosser Unruhe selbstthätig hervorgerufen durch tangentiale Einströ-

mung des Wassers in eine cylindrische Oeffnung und constante oder periodische Abführung der Unreinigkeiten mit einem Theil des unfiltrirten Wassers. (D. P. 965, v. 12. Aug. 1877.) Das Wasserzuflussrohr ist einmal vertical und einmal horizontal rechtwinklig gebogen, so dass die Wasser in tangentialer Richtung in den cylindrischen Filterkörper strömt. Dadurch wird das Wasser in beständiger Rotation erhalten und die darin suspendirten Theilchen, sowohl diejenigen, welche specifisch leichter als auch die, welche specifisch schwerer als Wasser sind, sammeln sich in der Mitte und gelangen durch ein in der Axe des Cylinders befindliches durch den Boden des Gefässes gehendes Rohr zum Abfluss, während das filtrirte Wasser durch ein seitlich angebrachtes Rohr ausströmt.

Edw. Johnson in Blackheath und James Robey in Greenwich, Filtrirmasse. (D. P. 1268, v. 25. Oct. 1877.) Die Masse soll die Thierkohle ersetzen. Gebrannter Thon jeder Art (Bruch von Gefässen u. dgl.) oder Terracotta wird zu grobem Pulver zerkleinert. Dieses wird mit vegetabilischen Stoffen, Blättern, Holzabfällen aller Art u. dgl. gemischt oder mit der Lösung eines organischen Stoffes oder Steinkohlentheer getränkt. Alsdann wird die Masse calcinirt, bis sich keine Gase mehr entwickeln.

Ed. Heinr. Scharf in Dresden. Verfahren gewebte und andere Stoffe wasserdicht zu machen. (D. P. 1349, v. 30. Aug. 1877). Die gereinigten Stoffe werden mit einer Masse behandelt, welche durch Mischung von 3 Gwth. der beim Reinigen des Leinöls sich ausscheidenden gummi- und eiweissartigen Substanz mit 1 Gwth. Abfall der Rübölraffinerie hergestellt wird. Diese Masse, die in ihren Eigenschaften dem Kautschuk ähnlich ist, wird mit $\frac{1}{20}$ Gwth. Benzin und einem Farbstoff versetzt und mittelst Walzen auf das Zeug aufgetragen.

Gustav Scheffer in Pfungstadt. Ofen zur Gewinnung von Holzessigsäure ohne besondere Anwendung von Brennmaterial. (D. P. 401, v. 6. Sept. 1877). Die Destillation des Holzes findet nicht in Retorten, sondern einfacher in dem Ofen selbst statt. In demselben ist auf dem Rost ein Feuer angemacht. Der Ofen wird gefüllt, die obern Schichten werden der trocknen Destillation unterworfen um dann ausgenützt weiter unten als Brennmaterial zu dienen. Die Destillationsproducte werden durch geeignete Condensationsapparate geleitet.

Rob. Duncan in New-York. Farbstifte. (Engl. P. 2493, v. 28. Juni 1877). Es wird Talg oder Stearin mit Harz zusammengeschmolzen und ein Farbstoff — für Schwarz Lampenruss, für Blau Berlinerblau u. s. w. — hinzugefügt. Die Verhältnisse sind für Schwarz 20 Gwth. Talg, 1 Harz, 1 Lampenruss.

Die Anwendung eines Surrogats des Kaffesurrogats Cichorie ist Hrn. W. Daumer in Salzburg patentirt worden. (D. P. 1202, v. 5. Sept. 1877). Dieses Subsurrogat besteht aus zerstampften Rosinen.

H. Geissler in Bonn. Apparat zur Bestimmung des Wassergehalts der Milch. (D. P. 1217, v. 23. Oct. 1877). Das Lactometer ist ein Destillationsapparat. Die Retorte ist ein cylindrisches Glasgefäss. In den Tubulus ist eine mit Hahn versehene graduirte Röhre eingeschliffen; in dieser wird das zu untersuchende Milchquantum abgemessen. An den Glascylinder ist eine engere Röhre angeschmolzen, deren anderes Ende mit einer graduirten Röhre, dem Recipient, in Verbindung steht. In den Glascylinder und die Vorlage giebt man kurz vor dem Gebrauch ein paar Tropfen Wasser. Man setzt das Glasgefäss in ein messingenes Kochkesselchen, das zur Aufnahme des ersteren einen durchlöcherten Messingcylinder enthält. Das Wasser in demselben bringt man durch eine Flamme zum Sieden, wodurch sich die geringe Wassermenge im Glascylinder in Dampf verwandelt. Man verdampft nun auch durch vorsichtiges Erhitzen das in der Recipientröhre befindliche Wasser. Dadurch und durch Saugen am Ende der letztern entfernt man die Luft aus dem Apparat. Danach schliesst man den Hahn der Recipientröhre und setzt diese in einen Kühlcylinder mit Wasserzu- und abfluss. Die aus dem Dampf condensirte Wassermenge wird an der Scala der Röhre abgelesen. Man lässt nunmehr aus der die Milch enthaltenden Röhre durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes die Milch in kleinen Portionen in das Destillirgefäss fliessen. Das verdampfende Wasser verdichtet sich in der Condensationsröhre, in welcher das Volumen des Wassers abgelesen wird.

Preis-Aufgabe.

Benekesche Preisstiftung.

Die chemische Zusammensetzung der gleichen in demselben Entwicklungsstadium stehenden Organe ein und derselben Pflanzenspecies ist bei verschiedenen Individuen innerhalb gewisser Grenzen eine verschiedene. Die Samenkörner des Weizens z. B. enthalten bald mehr bald weniger Phosphorsäure, bald mehr bald weniger Eiweissstoffe, bald mehr bald weniger Stärke. Von Einfluss auf die Zusammensetzung sind unter andern: Klima und Witterungsverhältnisse, Boden und Düngung. Die Darlegung der bis jetzt bekannten Thatsachen

und der Versuch einer Erforschung der hier waltenden Gesetze wird als Preis-Aufgabe für das Jahr 1881 gestellt.

Es wird gewünscht:

1) Eine umfassende Zusammenstellung der bis jetzt vorliegenden Beobachtungen und Untersuchungen, sowie kritische Beleuchtung der bei den Untersuchungen angewandten Methoden.
2) Die Anstellung selbständiger Versuche in der fraglichen Richtung, soweit solche zur Begründung der Beweisführung erforderlich sind.
3) Eine eingehende Darlegung der geeignetsten Mittel und Wege, um die noch vorhandenen Lücken in der Erkenntniss der betreffenden Gesetze auszufüllen.

Bewerbungsschriften sind in Deutscher, Lateinischer, Französischer oder Englischer Sprache mit einem versiegelten Briefe, den Namen des Verfassers enthaltend, beide mit gleichem Motto bezeichnet, bis zum 31. August 1880 an uns einzusenden; die Entscheidung über die Preise (1700 und 680 Reichsmark) erfolgt am 11. März 1881, dem Geburtstage des Stifters, in öffentlicher Sitzung der Facultät.

Gekrönte Arbeiten bleiben unbeschränktes Eigenthum ihrer Verfasser.

Göttingen, 1. Mai 1878.

Die philosophische Facultät der Georgia Augusta.
Der Decan: E. Wüstenfeld.

Berichtigungen.

Jahrg.	IX,	Heft 5,	Seite 381,	Zeile 5	v. o.	lies: „$C_{14}H_6BaO_4 . H_2O - H_2O$“ statt „$C_{14}H_6BaO_4 2H_2O - 2H_2O$“.
-	X,	- 19,	- 2155,	- 24	v. o.	lies: „2 Mol. SO_3“ statt „1 Mol. SO_3“.
-	-	- 19,	- 2161,	- 17	v. o.	lies: „$C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$“ statt „$C_{21}H_{20}N_2O + H_2O$“.
-	XI,	- 8,	- 911,	- 19	v. o.	lies: „ganz unwahr-“ statt „ganz wahr-“.
-	-	- 8,	- 912,	- 4	v. u.	ist „nicht“ zu streichen.
-	-	- 8,	- 986,	- 7	v. u.	lies: „$(CH_3)_2 . COH . C . (CH_3)_3$“ statt „$(CH_3)_3 . COH . (CH_3)_3$“.
-	-	- 8,	- 986,	- 3	v. u.	lies: „$(OZnCH_3)$“ statt „$(OZnCH_2)$“.
-	-	- 8,	- 987,	- 9	v. o.	lies: „auch in diesen Fällen den Verlauf der Reaction in derselben“ statt „auch in derselben“.
-	-	- 8,	- 989,	- 9	v. o.	lies: „den gewöhnlichen“ statt „gewöhnlich den“.
-	-	- 8,	- 992,	- 16	v. o.	lies: „wie mit P_2O_5“ statt „wie P_2O_5“.
-	-	- 8,	- 992,	- 6	v. u.	lies: „Aethylester“ statt „Methylester“.
-	-	- 9,	- 1031,	- 4	v. u.	lies: „meist“ statt „nicht“.
-	-	- 9,	- 1033,	- 10	v. o.	lies: „angeführten“ statt „ungefähren“.
-	-	- 9,	- 1033,	- 12	v. o.	ist vor „Salpetersäure“ „verdünnte“ einzuschalten.
-	-	- 9,	- 1034,	- 20	v. o.	lies: „platte“ statt „glatte“.
-	-	- 9,	- 1075,	- 2	v. o.	lies: „massigen“ statt „müssigen“.
-	-	- 9,	- 1075,	- 18	v. o.	ist vor „der vorausgehenden“ „von“ einzuschalten.
-	-	- 9,	- 1076,	- 8	v. o.	lies: „90 pCt.“ statt „90 Gr.“

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juni 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 24. Juni 1878.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bemerkt, es gereiche ihm zu grosser Freude, der Gesellschaft mittheilen zu können, dass ihr an einer heftigen Lungenentzündung erkrankter Vice-Präsident, Hr. Geh. Rath, Prof. A. W. Hofmann, diese Krankheit glücklich überstanden habe. Die Genesung desselben sei bereits soweit vorgeschritten, dass man auf sein baldiges Wiedererscheinen im Kreise der Gesellschaft mit Zuversicht rechnen dürfe.

Der Vorsitzende gedenkt danach in folgenden Worten des nach langem Leiden am 8. Juni d. J. erfolgten Hinscheidens des Geh. Commerzienrathes Dr. L. Kunheim:

„Viele von Ihnen haben dem Verstorbenen, welcher der Gesellschaft seit ihrer Begründung bis zu seinem Tode als Mitglied und bis zum Jahre 1875 als Vorstandsmitglied angehört hat, persönlich nahe gestanden; vor Ihrer Aller Augen aber liegt das bedeutende Wirken seines Lebens, denn Sie Alle kennen die grossartigen, von ihm geleiteten und zum Theil erst von ihm selbst angelegten chemischen Werkstätten. Dieselben gehören, da sie nunmehr seit beinahe einem halben Jahrhundert bestehen, zu den ältesten chemischen Fabriken Deutschlands.

Der Verstorbene hat in diesem langen Zeitraume verstanden, dem schnellen Fortschritt der Wissenschaft in der Praxis stetig zu folgen; denn gerade diesen Werken konnte Beilstein in seinem Berichte über die chemische Grossindustrie auf der Wiener Weltausstellung das ehrende Zeugniss geben, dass von ihnen aus fast alle Errungenschaften der chemischen Industrie ihren Einzug in Deutschland gehalten hätten."

Die Versammlung erhebt sich dem Andenken des Verstorbenen zu Ehren von den Sitzen.

Ferner erwähnt der Vorsitzende, dass die, die chemische Gesellschaft so sehr interessirende Angelegenheit des Liebig-Denkmals insofern einen bedeutenden Schritt vorwärts gerückt sei, als eine öffentliche

Ausstellung der Entwürfe des Denkmales im Uhrsaale des Akademiegebäudes seit dem 21. d. M. stattfinde. Die Modelle sollen nach 14 Tagen zu weiterer Ausstellung und zur Beurtheilung nach München übergeführt werden. Schon jetzt könne man sich bei Betrachtung der Concurrenz-Arbeiten, unter denen sich solche von den namhaftesten Künstlern befinden, dem Eindruck nicht verschliessen, dass es Liebig an einem seiner würdigen Denkmale nicht fehlen werde.

Im Anschluss an diese Mittheilung und zur Ergänzung derselben bemerkt Hr. Scheibler, Mitglied der Executiv-Commission für die Errichtung eines Liebig-Denkmales, noch, dass im Ganzen 22 Modelle von 21 Künstlern eingelaufen seien. Von den, in der „Aufforderung zur Einsendung von Modellen etc. d. d. 23. Juli 1877“ (diese Berichte X, 1394) direct ersuchten und genannten Künstlern hätten sich hieran die Herren:

Reinhold Begas, Berlin,
Lorenz Gedon, München,
Johannes Pfuhl, Berlin,
L. Sussmann-Hellborn, Berlin, und
Michael Wagmüller, München

betheiligt. Die übrigen Modelle seien wie folgt eingeliefert:

a) aus Berlin von den Herren:
Eberlein,
A. Gilli,
Paul Heissler,
Hundrieser (mit 2 Entwürfen),
Lock,
L. Rau,
Schulz,
Tondeur und
M. Wiese;

b) aus Rom von den Herren:
M. P. Otto (Berlin),
Volz (Carlsruhe);

c) aus Wien von Herrn:
Pilz,

d) aus Mailand von Herrn:
Salvatori,

sowie 3 Modelle von Ungenannten, davon das eine aus Genua kommend.

Die Ausstellung werde bis zum 7. Juli einschliesslich dauern und in den Stunden von 10 Uhr Vormittags bis 3 Uhr Nachmittags geöffnet sein. Nächstdem würden die Modelle, wie schon der Herr Vorsitzende bemerkt habe, nach München gesandt und dort ausgestellt bleiben, bis zur Beschlussfassung über die Entwürfe durch die hierfür in München zusammentretende Jury.

Als ausserordentliche Mitglieder werden proclamirt die Herren:

Dr. Wilh. Weiland, Gröningen bei Halberstadt;
Otto Schnitzler, Chemiker, Schalke in Westphalen;
William L. Dudley, University of Cincinnati, Ohio;
Dr. Paul Schäfer, Chemiker der Mineralöl-Fabrik Webau bei Weissenfels i. S.;
Richard Theodor, Univ.-Laborat. in Königsberg i. Pr.;
Ludwig Harperath (aus Opladen) in Carlsruhe, Chem. Laborat. d. Polytechnic.;
R. J. Opwyrda, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Nymwegen (Holland);
Albert Heinecke, Berlin, Fehrbellinerstr. 84;
Heinrich v. Miller, Leipzig, Univ.-Laborat.;
A. Bauknecht, G. Hörmann, M. Lämmerzahl, M. Markendorf, A. Staub, Fr. Zeitler, } Chem. Univ.-Laborat. Erlangen;
Julius Busch, stud. rer. nat., Bonn, Weberstr. 18;
Emil Balthasar Schmidt, Dr. phil., Liegnitz in Schlesien (Adr. C. Schäche u. Sohn);
Alexander Beer, stud. chem., Berlin, C. Jerusalemerstr. 18;
Ernest Clarendon Gill, Berlin, Chem. Univ.-Laborat.;
Dr. Moritz Hercz, Apotheker in Miscolz, Geza Gallik, Apotheker in Sator Allya Ujehly, } in Ungarn;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Emerich Reichardt, Assist. a. d. Univ. Czernowitz (durch Ad. Lieben und Richard Przibram);
Albert Baur, Carl Geisler, Hans König, Dr. Eugen Schobig, } Chem. Laborat. München, Arcis-Str. 1 (durch Otto Fischer und C. Liebermann);
Reiner Röhre, stud. chem., Wiesbaden (durch R. u. H. Fresenius);
Dr. A. J. C. Snyders, Lehrer der Chemie a. d. Realschule zu Zutphen Niederlande (durch J. M. van Bemmelen und A. P. N. Franchimont);
Otto Briest, Chemiker und Betriebsdirigent d. Retortenköhlerei d. Harzer Werke in Rübeland und Zorge (durch Ferd. Fischer und A. Prinzhorn);

Dr. Franz Ullik, Prof. d. Chemie an d. höh. landwirthschaftl. Lehranstalt zu Tetschen Liebwerd in Böhmen (durch C. Scheibler und F. Tiemann);

Dr. S. Griessmayer, Privatdocent, München, Theresien-Str. 13 (durch Eug. Sell und F. Tiemann);

Dr. Ludwig B. Behrend, Berlin, v. d. Heydt-Str. 12 (durch C. Scheibler und C. Liebermann);

Dr. Otto Lindemann, Chemiker d. Okerhüttenwerke zu Oker (durch C. Willgerodt und H. Wichelhaus);

Dr. W. J. Stenhuis, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Almelo [Holland] (durch R. S. Tjaden-Moddermann und J. M. van Bemmelen);

William Juglis Clark, Edinburg, 26 S. B. Canongate (durch A. Crum Brown und R. M. Morrison);

R. Sydney Marsdon, Japton Grove, Sheffield, England (durch A. Crum Brown und R. M. Morrison);

G. Carr Robinson, Edinburg, University (durch A. Crum Brown und John S. Thomson);

John H. Crossley, British Alkali Works in Widnes, Lancashire, England (durch Leonard P. Kinnicutt u. John Shadwell.

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

J. Romany. Over Methyleenmethylamine. Amsterdam 1878. (Vom Verf.)

W. Engling. Bericht über die Thätigkeit der landwirthschaftlich-chemischen Versuchsstation des Landes Vorarlberg für 1876/77. Bregenz 1878. (Vom Verf.)

L. Roesler. Mittheilungen der k. k. chemischen physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg. Heft III. Studien über das Reifen der Trauben von B. Haas. Wien 1878.

Icilio Guareschi. Sulla Carbotialdina ed altri composti solforati. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

329. R. Nietzki: Ueber einige Derivate des Hydrotoluchinons.
(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit längerer Zeit hatte ich mich vergeblich bemüht, die im Hydrotoluchinon vorhandene Methylgruppe zu oxydiren und so zur Hydrochinoncarbonsäure zu gelangen.

Da das Hydrotoluchinon durch Oxydation direct in das Chinon übergeht, welches Letztere schliesslich complicirtere Produkte liefert,

ohne das die Methylgruppe angetastet wird, stellte ich den Versuch zunächst mit dem Acetylderivat desselben an.

Durch Erwärmen des Hydrotoluchinons mit Acetylchlorid erhält man das Diacetylderivat in Form eines nach längerer Zeit krystallinisch erstarrenden Oels. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich dasselbe schliesslich in grossen, farblosen Tafeln vom Schmpkt. 52° C. erhalten.

Oxydationsmitteln gegenüber zeigte sich dieser Körper jedoch zu unbeständig. In allen Fällen wurde Essigsäure abgespalten und Toluchinon gebildet. Ich stellte mir deshalb den voraussichtlich beständigeren Dimethyläther dar. Zu diesem Zwecke wurden 12 Thl. Hydrotoluchinon, 30 Thl. Jodmethyl, 8 Thl. Aetznatron und 100 Thl. Methylalkohol 12 Stunden lang unter Verschluss auf 100° C. erhitzt. Ich fand es schliesslich vortheilhafter, statt des Natronhydrats die entsprechende Menge Natrium im wasserfreien Methylalkohol aufzulösen. Die Ausbeute an reinem Dimethyläther betrug so 60 pCt. der theoretischen.

Das Dimethylhydrotoluchinon wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, und durch Schütteln mit Kalilauge von etwas gleichzeitig übergegangenem Monomethyläther befreit.

Es bildet eine farblose, bei 214—218° siedende Flüssigkeit von angenehm fenchelartigem Geruch.

	Theorie $C_9H_{12}O_2$	Versuch
C	71.05	70.79
H	7.89	7.86.

Da der Körper in Wasser wenig löslich ist, versuchte ich die Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure. Die Resultate, welche ich erhielt waren jedoch durchaus nicht die erwarteten, vielmehr stehen dieselben im engen Anschluss an die kürzlich von Hrn. A. W. Hofmann [1]) beobachtete Bildung des Cedrirets bei der Oxydation des Pyrogallussäureäthers. Löst man das Dimethylhydrotoluchinon in mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Eisessig, so färbt sich das Gemisch auf Zusatz von Chromsäurelösung tief rothbraun und nach einiger Zeit scheiden sich feine, fast schwarze Krystallnadeln aus.

Zur Darstellung des neuen Körpers erwies es sich vortheilhaft, 1 Thl. des Aethers in 12 Thl. Essigsäure und 8 Thl. Wasser zu lösen; diesem Gemisch werden 3 Thl. Schwefelsäure, und nach dem Erkalten 3 Thl. Kaliumbichromat in Stücken zugegeben.

Nach einigem Schütteln erstarrt schliesslich die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte von den hellbraunen, sehr dünnen Nadeln.

---

[1]) Diese Berichte XI, 329 und 797.

Der entstandene Körper ändert sein Aussehen je nach den Bedingungen, unter denen er krystallisirt, ausserordentlich.

Wird seine Lösung in Eisessig mit Wasser verdünnt, so scheiden sich hellziegelrothe Nadeln ab, welche fast das Aussehen eines Oxyantrachinons besitzen.

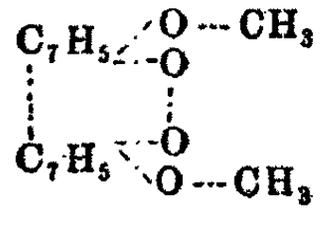
Beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich dagegen lange, haarförmige Nadeln ab, welche in der Durchsicht wenig gefärbt, in grösseren Massen in der Flüssigkeit fast schwarz erscheinen, beim Trocknen jedoch eine silbergraue Färbung annehmen.

Obwohl mir dieser Umstand anfangs viel zu schaffen machte, überzeugte ich mich bald, dass beide Formen denselben Schmelzpunkt (153° C. uncorr.) besassen und sich ineinander überführen liessen. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, löst sich jedoch leicht mit intensiv gelbrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er etwas über seinem Schmelzpunkt.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{16} H_{16} O_4$.

	Theorie	Versuch	
C	70.58	70.34	70.63
H	5.88	6.12	5.80.

Die Bildung des Körpers ist wohl dadurch zu erklären, dass zwei Moleküle unter Abspaltung je einer Methylgruppe und eines Wasserstoffatoms zusammentreten und analog der Bildung des Cedrirets ein Dioxymethyl-Ditolylchinon von der Constitution:



bilden.

Als die Oxydation des Dimethyläthers in wässriger Lösung vorgenommen wurde, machte sich ein starker Geruch nach Formaldehyd bemerkbar und in der vom Filtrat abdestillirten Flüssigkeit liess sich dieser durch Bildung eines Silberspiegels nachweisen.

Durch reducirende Agentien entsteht aus dem Körper leicht die entsprechende Hydroverbindung, wodurch seine Chinonnatur ausser Zweifel gesetzt wurde.

Am leichtesten gelingt diese Umwandlung durch Erwärmen mit wässrigem Schwefelammonium.

Dieses Hydrochinon krystallisirt aus Alkohol in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen. Da sich die alkoholische Lösung an der Luft jedoch schnell roth färbt, wurde Benzol als Lösungsmittel angewandt, aus welchem der Körper schliesslich in feinen, farblosen Nadeln vom Schmpkt. 173° C. (uncorr.) erhalten wurde. In Wasser ist derselbe nahezu unlöslich.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_4$.

	Theorie	Versuch	
C	70.08	70.19	70.07
H	6.57	6.91	6.78.

Durch Oxydationsmittel wird der Körper leicht in das Chinon übergeführt. Ein dem Chinhydron entsprechendes Zwischenprodukt habe ich bisher nicht beobachtet.

Ich versuchte nun zunächst die in dem Körper vorhandenen Methylgruppen zu eliminiren, und erhitzte denselben mit der 8 bis 10 fachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf ca. 190°.

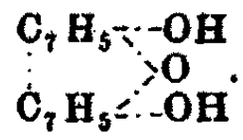
Nach dem Erkalten zeigten sich die Röhren mit einer grossblättrigen Krystallmasse ausgefüllt, während beim Oeffnen viel Chlormethyl entwich. Gleichzeitig waren geringe Menge eines harzartigen, mit violetter Farbe in Alkohol löslichen Körpers entstanden. Letzterer bildete sich besonders reichlich, wenn die oben angegebene Temperatur überschritten oder die Erhitzung zu lange stattgefunden hatte. Der krystallisirte Körper war in Wasser unlöslich, er wurde zur weiteren Reinigung in heissem Benzol gelöst, welches die harzartigen Beimengungen zurückliess. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung lange, flache Nadeln ab, welche benzolhaltig waren und an der Luft rasch verwitterten. Etwas noch vorhandenes unverändertes Hydrochinon blieb dabei, als viel leichter löslich, in den Mutterlaugen. Da zur Lösung der Substanz ziemlich grosse Mengen Benzol erforderlich waren, krystallisirte ich zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol um.

Es wurden so farblose, glänzende Blätter erhalten, die bei 100° verwitterten. Da sie dabei nur langsam an Gewicht verloren, wurden sie bei 120° getrocknet. Der Körper schmilzt bei 232° C. (uncorr.) und sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes in glänzenden Blättchen. Die Analyse ergab jedoch nicht die erwartete Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_4$, sondern führte zu der Formel $C_{14}H_{12}O_3$.

	Theorie	Versuch	
C	73.69	73.45	73.62
H	5.26	5.38	7.32.

Es war hier ausser den Methylgruppen noch ein Wassermolekül ausgetreten, und es hatte demnach wahrscheinlich eine innere Anhydrisation stattgefunden, wie diese namentlich bei Baeyer's Phtaleïnen häufig vorkommt.

Höchst wahrscheinlich kommt dem Körper daher nachstehende Constitutionsformel zu:



Ich bestimmte nun den Gewichtsverlust, den die krystallisirte Substanz beim Trocknen erlitt und fand, dass derselbe ziemlich genau 1 Mol. H_2O entspricht.

	Theorie	Versuch
H_2O	7.36	7.26.

Der krystallisirten Substanz kommt demnach die Formel

$$C_{14}H_{14}O_4$$

zu.

Ich bin jedoch keineswegs sicher, dass dieselbe wirklich das gesuchte Tetraoxyditolyl ist und dieses Wassermolekül nicht vielmehr die Rolle des Krystallwassers spielt. Der Umstand, dass der Körper ebenso mit Benzol zusammenkrystallisirt, ferner die lose Bindung des Wassermoleküls spricht für letztere Auffassung. Die Wasserentziehung hätte ebensogut unter dem Einfluss der concetrirten Salzsäure stattfinden können.

Wurde die Substanz über erhitzten Zinkstaub destillirt, so entstand ein halbflüssiger, angenehm citronenartig riechender Kohlenwasserstoff, dessen nähere Characterisirung ich jedoch aus Mangel an Material unterlassen musste.

Die Aether des gewöhnlichen Hydrochinons scheinen bei der Oxydation analoge Produkte zu bilden, doch verläuft hier die Reaction viel weniger glatt und die geringe Quantität und Reinheit der entstandenen Körper bekundet das Auftreten von Nebenprodukten, unter denen sich besonders gewöhnliches Chinon bemerklich macht.

Ein intereressantes Verhalten zeigte hier der Monomethyläther des Hydrotoluchinons. Derselbe entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dimethyläthers und bleibt beim Uebertreiben des letztern mit Wasserdampf grösstentheils im Destillirgefäss zurück.

Zu seiner Gewinnung schüttelt man den angesäuerten Rückstand mit Benzol aus. Hierbei bleibt etwa unverändertes Hydrochinon, welches sich in Benzol nur schwer löst, in der wässrigen Auflösung. Der abgehobenen Benzolschicht wird der Monomethyläther durch Schütteln mit Kalilauge entzogen, und schliesslich aus letzterer mit Salzsäure abgeschieden.

Die so erhaltene ölartige Flüssigkeit destillirt zwischen 240 und 245° C. und besitzt einen schwach kreosotartigen Geruch. Bei starker Abkühlung scheiden sich daraus farblose Krystallblätter aus, welche, durch Abpressen vom Oel getrennt, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 72° C. schmolzen. Die Analyse ergab die Formel des Monomethylhydrotoluchinons $C_8H_{10}O_2$.

	Theorie	Versuch
C	69.56	69.22
H	7.21	7.37.

Es wäre nun zu erwarten gewesen, dass dieser Monomethyläther sich noch leichter in das Chinon $C_{16}H_{16}O_4$ überführen liesse als der Dimethyläther.

Dies war nun durchaus nicht der Fall, vielmehr wurde der Körper unter Abspaltung der Methylgruppe völlig glatt in Toluchinon umgewandelt.

Es lassen sich an dieses Faktum einige theoretische Spekulationen knüpfen. Während im Hydrochinon die beiden Hydroxyle durchaus gleichwerthig sind, sind sie es im Hydrotoluchinon nicht mehr, indem die eine davon mehr unter dem Einfluss der im Kern enthaltenen Methylgruppe steht, als die andre. Die Theorie gestattet demnach die Existenz von zwei Monomethyläthern. Da obiger Condensationsprocess nun wohl stets in derselben Stellung stattfindet, erstreckt sich im Dimethyläther die Oxydation voraussichtlich immer auf ein und dieselbe, durch ihre Stellung bestimmte Methoxylgruppe.

Steht nun bei dem Monomethyläther die Methylgruppe auf diesem Platz, so wird sie ebenfalls angegriffen werden, da jedoch das zweite Hydroxyl offen steht, wird es in Mitleidenschaft gezogen und Toluchinon gebildet.

Bei dem zweiten theoretisch möglichen Monomethyläther würde dagegen voraussichtlich nur die freie Hydroxylgruppe angegriffen und obiges Chinon gebildet werden.

Es ist wahrscheinlich, dass dieser zweite Aether in dem von den Krystallen abgepressten Oel vorhanden ist, welches zunähernd dieselbe Zusammensetzung zeigt. (Gefunden: 68.7 C, 7.2 H.)

Dasselbe enthält wohl noch viel von der krystallisirten Modification aufgelöst, beim Oxydiren giebt es jedoch neben Toluchinon reichliche Mengen des sehr charakteristischen rothbraunen Condensationsprodukts.

Die Thatsache, dass der Dimethyläther des Hydrotoluchinons leichter derartige Körper bildet, als der des Hydrochinons findet ebenfalls in dem unsymmetrischen Bau des erstern, welcher die Oxydation auf eine bestimmte Methylgruppe beschränkt, eine genügende Erklärung.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

330. Richard Meyer: Oxydation der Cuminsäure durch übermangansaures Kalium.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation aromatischer, mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten versehener Verbindungen ist bekanntlich in vielen Fällen ein werthvolles Hilfsmittel zur Erforschung ihrer Constitution. Sie erlaubt, aus

der Basicität der entstandenen Säuren, resp. aus der Anzahl der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen einen Schluss auf die Anzahl der in der oxydirten Verbindung vorhandenen Seitenketten zu ziehen. In einzelnen Fällen ist damit auch die Natur der letzteren aufgeklärt; in andern aber konnten Oxydationsversuche über diesen Punkt keinen Aufschluss geben, da durch die üblichen oxydirenden Agentien — Salpetersäure oder Chromsäure — stets die ganze Seitenkette, sie mochte aus einem oder mehreren Kohlenstoffatomen bestehen, in Carboxyl verwandelt wurde.

Es schien mir daher von Interesse, nach einem Mittel zu suchen, welches weniger tief eingreifend als die gewohnten, eine Oxydation der Seitenketten ohne deren Zerstörung herbeiführen sollte. Das übermangansaure Kalium, mit dessen Hülfe es Weith[1]) gelang, die Orthtoluylsäure in die so leicht verbrennliche Phtalsäure überzuführen, gewährte einige Aussicht, sich dem Zwecke dienstbar zu erweisen.

Die in letzter Zeit von neuem diskutirte Constitution des Cymols gab mir Veranlassung, die Brauchbarkeit der fraglichen Oxydationsmethode an dieser Verbindung zu erproben. Gelang es mit Hülfe derselben, die im Cymol enthaltene Propylgruppe ohne Abspaltung von Kohlenstoff zu oxydiren, so konnte möglicherweise die Natur des Oxydationsproduktes einen neuen Beitrag liefern zur Beurtheilung der Frage, ob das Cymol als normales oder als Isopropyltoluol zu betrachten sei. Es erschien nun zweckmässig, statt vom Cymol selbst, von der Cuminsäure auszugehen, deren Zusammenhang mit dem Cymol nach den jüngsten Versuchen von Kraut[2]) nicht mehr bezweifelt werden kann.

1 Theil Cuminsäure, gelöst in 20 Theilen Natronlauge von 1.25 spec. Gew. wurden auf dem Wasserbade erwärmt, während allmälig in kleinen Portionen eine ziemlich concentrirte Lösung von übermangansaurem Kalium hinzugefügt wurde. Der Zusatz eines jeden Quantums erfolgte erst, sobald das vorhergehende entfärbt war, wozu jedesmal etwa eine Viertelstunde erfordert wurde. Als zuletzt auch nach längerem Erwärmen keine Reduction der grünen Lösung mehr stattfand, wurde die Operation als beendigt angesehen. Der Ueberschuss des mangansauren Kaliums wurde nun durch Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol zerstört und die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirt. Das Filtrat gab mit Salzsäure eine starke Fällung, welche von Aether zum grössten Theil aufgenommen wurde, während ein Theil zurückblieb. Die Flüssigkeit wurde nun mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, und dieser hinterliess beim Verdunsten eine weisse, krystallinische Säure, welche durch Umkry-

[1]) Diese Berichte VII, 1057.
[2]) Liebig's Annalen 192, 222.

stallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wurde. Hierbei zeigte sich, dass der Säure, wie sie der Aether hinterliess, noch eine kleine Menge einer anderen Säure beigemengt war. Sie war z. Th. beim Auskochen der rohen Säure mit Wasser zurückgeblieben, theils schied sie sich aus den letzten Mutterlaugen als weisses Pulver aus und wurde als Terephtalsäure erkannt. Bei weitem das Hauptprodukt der Reaction ist die neue Säure. Ihr Gewicht war nahezu gleich dem der angewandten Cuminsäure; die Reaction verläuft überhaupt vollkommen glatt, und abgesehen von der angeführten, geringen Menge Terephtalsäure ohne bemerkbare Nebenprodukte.

Die neue Säure schmilzt bei 155—156° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mehrmaliges Umkrystallisiren veränderte den Schmelzpunkt nicht. Sie sublimirt ziemlich schwierig, und scheint dabei eine partielle Zersetzung zu erleiden, insofern das Sublimat unscharf zwischen 140—152° schmilzt. In heissem Wasser ist die Säure bedeutend löslicher als in kaltem; aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in dendritischen Krystallen ab, aus verdünnterer in mehr als centimeterlangen, dünnen Prismen, welche aber beim Sammeln zerbrechen. — In Alkohol ist sie sehr löslich und bleibt erst zurück, wenn jener völlig verdunstet ist.

Zur Elementaranalyse wurde die mehrmals umkrystallisirte Säure noch in absolutem Alkohol gelöst, wobei eine fast unmerkliche Trübung (Terephtalsäure ?) zurückblieb, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Die so gereinigte Säure schmolz unverändert bei 155—156°.

I. 0.1660 Gr. der Substanz gaben 0.4052 Gr. CO_2 und 0.1003 Gr. H_2O.

II. 0.2506 Gr. der Substanz gaben 0.6089 Gr. CO_2 und 0.1513 Gr. H_2O.

Aus beiden berechnet sich die Formel $C_{10}H_{12}O_3$.

	Berechnet	Gefunden	
C	66.66	66.57	66.28
H	6.66	6.72	6.70
O	26.68	—	—

Das Ammoniumsalz der Säure ist löslich; seine neutrale Auflösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction; dgl. nicht die Auflösung der Säure in Wasser. Das Kupfersalz bildet einen hellblauen Niederschlag, der anfänglich amorph zu sein scheint, aber bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, sich in durchsichtige, mikroskopische Nadeln verwandelt. Das Bleisalz wird durch Fällung des Ammoniumsalzes durch eine Bleilösung als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten, welcher in kochendem Wasser schmilzt ohne sich merklich zu lösen und beim Erkalten wieder erstarrt. Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer, gegen das Licht wenig

empfindlicher Niederschlag. Er ist auch in kochendem Wasser schwer löslich, lässt sich aber daraus umkrystallisiren, und bildet dann schön glänzende, durchsichtige, rhombische Tafeln, die aber an Glanz verlieren, wenn sie aus der Mutterlauge entfernt und getrocknet werden. Die Analyse des Silbersalzes zeigte, dass die Säure einbasisch ist:

I. 0.2772 Gr. Silbersalz ergaben beim Verbrennen 0.1023 Gr. metallisches Silber.

II. 0.1066 Gr. Silbersalz gaben 0.0393 Gr. Silber.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}AgO_3$	Gefunden	
Ag	37.6	36.9	37.1

Beide Analysen gaben übereinstimmend ein kleines Minus an Silber; die Analyse soll später wiederholt werden.

Das Oxydationsprodukt der Cuminsäure unterscheidet sich nach dem Vorstehenden von dieser durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatomes. Es ist aus der Cuminsäure entstanden, indem ein Wasserstoffatom der letzteren durch Hydroxyl ersetzt wurde. Eine solche directe Hydroxylirungist — abgesehen von der Bildung der Säuren durch Oxydation aus den Aldehyden — selten beobachtet worden, und es wirft sich zunächst die Frage auf, ob die Hydroxylgruppe in den aromatischen Kern, oder in die Seitenkette eingetreten ist. Die erstere Annahme erscheint von vornherein als weniger wahrscheinlich, besonders wenn man berücksichtigt, dass in allen Fällen, in welchen bisher die Einwirkung des übermangansauren Kaliums auf aromatische Verbindungen untersucht worden ist, nicht der Kern, sondern die Seitenkette oxydirt wurde. Mehrere Wege boten sich zur Entscheidung der Frage dar. Ich versuchte zunächst die Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Beim Erwärmen der Säure mit einem bedeutenden Ueberschuss des gewöhnlichen Oxydationsgemisches wurde so eine Säure erhalten, die sich leicht als Terephtalsäure charakterisiren liess. Sie wurde in den Methyläther übergeführt, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in den bekannten, z. Th. zolllangen Nadeln erhalten wurde, und bei 139—140° schmolz. Es ist also nicht der Kern, sondern die Seitenkette der Cuminsäure hydroxylirt worden und die neue Säure dürfte daher passend als Oxypropylbenzoësäure zu bezeichnen sein. Bei Anwendung einer geringeren Menge der Oxydationsmischung scheint eine andere Säure zu entstehen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Durch andere im Gange befindliche Versuche über Reactionen und Derivate der Oxypropylbenzoësäure, hoffe ich die Frage nach der näheren Stellung der Hydroxylgruppe innerhalb der Seitenketten zu entscheiden.

Säuren von der Zusammensetzung der beschriebenen sind den Chemikern bereits begegnet. Cahours[1]) nitrirte die Cuminsäure,

[1]) Liebig's Annalen 109, 20.

amidirte das Nitroprodukt und erhielt aus der Amidosäure durch Einwirkung von Salpetersäure und Stickoxyd die Oxycuminsäure, $C_6H_3.OH.C_3H_7.COOH$. Diese muss nach dem Vorstehenden von der meinigen verschieden sein; doch reichen Cahours' Angaben über die Eigenschaften seiner Säure und ihrer Salze nicht hin, um diese Frage sicher zu beurtheilen. Ich werde sie nach Cahours' Angaben bereiten und beide Säuren einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen.

Eine andere Säure von der gleichen Zusammensetzung scheint Czumpelik[1]) vorübergehend erhalten zu haben durch Einführung von Brom in das Propyl der Cuminsäure und Behandlung der Bromverbindung mit alkoholischem Kali. Hierbei ging aber die Säure in eine Aethylverbindung über. Czumpelik's Angaben sind nicht der Art, dass sie die Natur der von ihm erhaltenen Säure sicher beurtheilen lassen.

Naquet und Louguinine[2]) stellten durch Einwirkung von Brom auf cuminsaures Silber reine Bromcuminsäure dar, konnten aus dieser aber keine Oxycuminsäure erhalten.

Endlich stellte O. Jacobsen ganz kürzlich[3]) durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Carvacrol eine Isooxycuminsäure dar. Dieselbe ist zweifellos von meiner Säure verschieden, da sie bei 93° schmilzt und mit Eisenchlorid eine intensive, rothviolette Färbung giebt.

Ich beabsichtige, die mitgetheilte Reaction auch auf andere aromatische Verbindungen auszudehnen, insbesondere auf solche, welche aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehende Seitenketten enthalten, und habe bereits festgestellt, dass die Sulfosäuren der betreffenden Kohlenwasserstoffe auf übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung mit grosser Leichtigkeit einwirken. Von besonderem Interesse wird es sein, die beiden isomeren Propylbenzole in dieser Richtung zu prüfen; die Derivate des Benzols selbst werden voraussichtlich keine entsprechende Oxyverbindung geben.

Chur, 9 Juni 1878.

---

331. A. Horstmann: Ueber die Constitution des Dampfes der Essigsäure.

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Essigsäure zeigt bekanntlich unter gewöhnlichem Druck in der Nähe ihres Siedepunktes abnorme Dampfdichte. Bei 125—130° um die Hälfte zu gross, kommt dieselbe erst gegen 250° etwa dem normalen Werthe gleich. Um die Ursache dieses Verhaltens, das

[1]) Diese Berichte III, 476; Jahresber. d. Chemie 1870, 699.
[2]) Jahresber. d. Chemie 1866, 371.
[3]) Diese Berichte XI, 1058.

mich schon in meiner Habilitationsschrift [1]) beschäftigt hatte, aufzustellen, habe ich etwas später versucht [2]), die Dampfdichte jener Säure bei niedrigen Temperaturen unter kleinem Druck nach einem eigenthümlichen Verfahren zu ermitteln. Ich erinnerte mich an die Bemerkungen von Wanklyn und von Berthelot, auf welche H. Kopp kürzlich in diesen Berichten (dieser Jahrgang S. 689) wieder aufmerksam gemacht hat, nach welchen bei der fractionirten Destillation die Dampfdichten und Dampfspannungen der destillirenden Körper das Verhältniss derselben im Destillat bestimmen. Es erhebt sich nämlich aus der Flüssigkeit ein Dampfgemenge, welches mit jedem seiner Bestandtheile für die herrschende Temperatur gesättigt ist, d. h. in welchem jeder Bestandtheil denselben Druck ausübt, den er bei derselben Temperatur in Berührung mit dem Flüssigkeitsgemisch für sich allein, wenn andere Dämpfe nicht vorhanden wären, ausüben würde. Daraus ist aber ersichtlich, dass man nicht nur bei der fractionirten Destillation das Verhältniss der Bestandtheile im Destillat vorhersagen kann, sondern bei jeder Destillation die absolute Menge der flüchtigen Körper in der Volumeinheit der übergehenden Dämpfe, sobald man deren Dampfdichte und Dampfspannung unter den obwaltenden Umständen kennt, dass man umgekehrt die unbekannte Dampfdichte oder Spannung eines flüchtigen Körpers berechnen kann, sobald man im Stande ist, neben einer jener Grössen, die Gewichtsmenge desselben in der Volumeinheit der übergehenden Dämpfe anderweitig zu ermitteln. Dieser Gedankengang veranlasste mich die Essigsäure bei niedrigen Temperaturen im Luftstrom zu destilliren und die Gewichtsmenge aufzusuchen, die von der Volumeinheit Luft mitgeführt wird, um daraus die Dampfdichte unter den betreffenden Umständen kennen zu lernen.

Dieser Weg ist ähnlich dem von Playfair und Wanklyn [3]) eingeschlagenen, sofern diese zu ähnlichem Zweck die Dichte mit Gasen gemischter Dämpfe unterhalb des Siedepunktes bestimmten. Meine Methode hatte aber den Vortheil, dass sich viel niedrigere Temperaturen und kleinere Drucke anwenden liessen, weil man das Luftvolum und damit zugleich das Gewicht des Dampfes, auch bei kleinem Partialdruck, beliebig gross wählen, und den kleinen Partialdruck aus der Temperatur und den Spannkraftstabellen genauer erfahren konnte, als es direct möglich wäre.

Die Methode schien mir indess doch nicht durchsichtig und zuverlässig genug, um für deren Resultate allzugrosses Vertrauen beanspruchen zu dürfen. Daher konnte ich nichts dagegen sagen als Hr. Naumann, der sich kurz darauf ebenfalls mit der Dampfdichte der Essigsäure beschäftigte [4]), meine Folgerungen unberücksichtigt liess.

---

[1]) Heidelberg 1867.
[2]) Diese Berichte III, 78.
[3]) Jahresber. 1861, S. 22.
[4]) Ann. Chem. Ph. 155, 325.

Neuerdings hat nun Hr. Naumann bekanntlich eine Methode begründet zur Bestimmung der normalen Dampfdichte (Molekulargewicht), die ebenfalls mit den von Wanklyn und Berthelot entwickelten Beziehungen bei der fractionirten Destillation im engsten Zusammenhange steht und obgleich es mir in Bezug auf diese Methode niemals in den Sinn kam einen Prioritätsanspruch, für mich selbst wenigstens, erheben zu wollen, so glaubte ich doch an meine erwähnte Arbeit erinnern zu sollen, als ich in Hrn. Naumann's Mittheilungen die Bemerkung fand, es würden sich „voraussichtlich im Gasstrom betreffende Bestimmungen ausführen lassen" und er beabsichtige, „die Brauchbarkeit des Verfahrens für Ermittlung der Abhängigkeit der molecularen Constitution der Dämpfe von der Temperatur zu prüfen, z. B. für .... Essigsäure .... " Mit Rücksicht auf die Natur des Naumann'schen Verfahrens konnte und kann ich noch nicht anders glauben, als dass Hr. Naumann dabei an Versuche dachte, die den von mir 7 Jahre früher ausgeführten ganz ähnlich sein sollten.

Das einzige Thatsächliche, was Hr. Naumann auf meine Reklamation zu entgegnen [1]) wusste, ist die Bemerkung, dass die Reinheit der von mir gebrauchten Essigsäure fraglich sei, weil bei meinen ersten drei Jahre älteren Versuchen der Schmelzpunkt 14° statt 16.7° angegeben ist. Nun habe ich meine Essigsäure in derselben Weise gereinigt, wie Hr. Naumann bei seinen Versuchen auch, durch öfteres Krystallisiren und Abgiessen des flüssigen Theiles. Den angeführten Schmelzpunkt habe ich bestimmt durch Eintauchen des Thermometers in den ganzen Vorrath der theilweise geschmolzenen Säure. Die angegebene Zahl ist daher nach Rüdorff's damals noch nicht publicirter Untersuchung [2]), eigentlich der Schmelzpunkt des flüssigen, wässrigeren Theiles, und sie giebt keinen Anhalt zur genauen Beurtheilung der Reinheit des Präparates. Zu den in Rede stehenden späteren Versuchen diente dieselbe Essigsäure nach wiederholter Reinigung und dass ihr Schmelzpunkt dem richtigen nahe kam, beweist die Bemerkung in meiner Mittheilung, dass „unter 17° die Versuche meist durch Festwerden der Säure vereitelt" wurden. Mit der Sicherheit, welche jetzt die Bestimmung des Schmelzpunktes gewährt, kann ich freilich über den Grad der Reinheit meiner Essigsäure nichts aussagen und es bleibt mir daher, um die Zweifel des Hrn. Naumann zu beseitigen, nichts anderes übrig als eine Wiederholung meiner Versuche mit möglichst reiner Säure. Diese Wiederholung habe ich durchgeführt, indem ich dabei die frühere Methode soweit abänderte, dass ich auch über die Reinheit der Essigsäure in

[1]) Diese Berichte XI, 430.
[2]) Ebendaselbst III, 390.

dem Apparat selbst möglichst sicher sein konnte. Die jetzige Anordnung ist im Folgenden beschrieben.

Eine umgestülpte tubulirte Glasglocke diente als Wasserbad für eine ziemlich enge und lange, gläserne Kühlschlange, deren unteres, gerade nach abwärts gebogenes Ende sich kugelförmig erweiterte, und dann durch einen in dem Tubulus steckenden Kautschuckstopfen hindurch in ein kleines Glaskölbchen geführt war. Das Kölbchen war mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossen und durch die zweite Durchbohrung führte eine Glasröhre bis nahe an den Boden die zuströmende Luft ein, die aus einem kleinen Gasometer kam, und zuvor in einem Röhrensystem über Chlorcalcium, durch Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Kölbchen war bis über die Hälfte mit Essigsäure gefüllt, die stets nahe am Sieden erhalten wurde, so dass die Luft mit Essigsäuredämpfen übersättigt in die Kühlschlange eintrat. Dort verdichtete sich der Ueberschuss und tropfte fortwährend in das Kölbchen zurück, während die Luft, gesättigt für die Temperatur des Wasserbades, weiter strömte nach einem Liebig'schen Kugelapparat mit Kalilauge, welcher die Essigsäure in wägbarer Form zurückhielt. Das zuführende Ende des Kugelapparates war verlängert, nach abwärts gebogen und reichte in dem oberen erweiterten Theile der Kühlschlange, durch einen dicht schliessenden Kork festgehalten, bis etwa 4 Cm. unter den Wasserspiegel des Bades. Dort war das Röhrenende zugeschmolzen, so dass die Luft durch eine 2 Cm. höher liegende, kleine, seitliche Oeffnung einströmen musste. Mit dieser Einrichtung war bezweckt, dass die mit Essigsäure beladene Luft noch mit der Temperatur des Wasserbades und stets in Berührung mit Glas in den Absorptionsapparat gelangte, und dass die in den oberen kälteren Theilen dieses Apparates verdichtete Säure nicht mehr heraustropfen konnte. In der That sammelte sich in dem verschlossenen Ende stets etwas Feuchtigkeit an.

Am anderen Ende des Kaliapparates war, wie es bei der Elementaranalyse üblich, ein kleines Röhrchen mit festem Kalihydrat angesetzt. Die austretende Luft wurde in einen zweiten Gasometer gesaugt, dessen Wasser mit Lackmus gefärbt war und dadurch angezeigt hätte, wenn merkliche Säuremengen der Absorption entgangen wären. Das aus dem Gasometer verdrängte Wasser wurde gemessen, um daraus mit Rücksicht auf Druck und Temperatur die Luftmenge, die den Apparat durchströmte, kennen zu lernen. Bei den unten mitgetheilten Versuchen, deren Dauer zwischen 1½ und 3 Stunden betrug, gingen per Minute durchschnittlich 50 — 80 Cc. Luft hindurch, was der bei der Elementaranalyse gebräuchlichen Geschwindigkeit gleich kommen wird. Um den Gasstrom, der mehrmals Flüssigkeiten zu passiren hatte, stetig zu machen, waren zwei Capillarröhrchen eingeschaltet, die zugleich, passend gebogen, die Zusammenstellung des Apparates wesentlich erleichterten.

Der Druck in dem ersten Gasometer reichte ungefähr hin, um den Gasstrom mit der gewohnten Geschwindigkeit durch die verschiedenen Theile des Apparates bis in die Kühlschlange hinein zubewegen, während die saugende Kraft des zweiten Gasometers nur die weiteren Widerstände zu überwinden hatte. In der Kühlschlange selbst herrschte daher sehr nahe derselbe Druck, wie in der umgebenden Atmosphäre, so dass es genügte an Stelle desselben den Barometerstand der Berechnung zu Grunde zu legen. Ausserdem war durch diese Einrichtung den vielen Verbindungen des Apparates eine möglichst geringe Druckdifferenz zugemuthet.

Die Temperatur des Bades wurde durch zufliessendes heisses oder kaltes Wasser möglichst constant gehalten und alle 10 bis 20 Minuten, nach gehörigem Umrühren, an einem in $\frac{1}{5}$° getheilten Thermometer abgelesen. Das Mittel der beobachteten Temperaturen, genommen mit Rücksicht auf die Zeit, ist in der unten folgenden Tabelle aufgeführt.

Die Essigsäure, aus käuflichem Eisessig gewonnen, zeigte, nach Rüdorff's Verfahren geprüft, stets genau den Schmelzpunkt 16.7°, als sie in das Kölbchen eingefüllt wurde. Nach 2 bis 3 Versuchen hatte sie sich schwach gelblich gefärbt und ihr Schmelzpunkt war auf 16.4 bis 16.5° gesunken, worauf sie durch frische Säure ersetzt wurde.

Die folgende Tabelle enthält, nächst der Nummer des Versuchs, das Volum der Luft, reducirt auf die Bedingungen in der Kühlschlange, wobei, wie schon angedeutet, als Partialdruck der augenblickliche Barometerstand weniger der Spannkraft des Essigsäuredampfes für die Versuchstemperatur gesetzt wurde. Dasselbe Volum wurde von dem mitgeführten Essigsäuredampf eingenommen, dessen Gewicht die folgende Spalte angiebt. Die dritte Spalte giebt das Gewicht auf je 1000 ccm berechnet. Schliesslich ist noch als Geschwindigkeit des Luftstroms angegeben, wieviel ccm in der Minute den Apparat passirten.

No.	Volum der Luft	Gewicht der Essigsäure		Geschwindigkeit des Luftstroms
		im Ganzen	in 1000 ccm	
1	1274 ccm	0.0795 g	0.0637 g	86 ccm pr. Min.
2	1131	0.1190	0.1052	75
3	1006	0.0906	0.0901	68
4	962	0.1485	0.1544	70
5	1240	0.0771	0.0622	80
6	1224	0.1281	0.1047	69
7	663	0.1751	0.2641	64
8	1283	0.0585	0.0456	65
9	867	0.0418	0.0482	52
10	591	0 1067	0.1805	48
11	660	0.0513	0.0777	50

Zur Berechnung der Dampfdichte sind die aufgeführten Gewichte von 1000 ccm Essigsäuredampf durch das Gewicht eines gleichen Volums Luft unter gleichen Bedingungen zu dividiren, wobei der Druck jeweils der Spannung des Essigsäuredampfes für die betreffende Temperatur gleich zu setzen ist. Die Werthe der Dampfspannung habe ich wie früher der Arbeit von Landolt[1]) entnommen. Zwar fehlt bei Landolt, dessen Untersuchungen ebenfalls vor Rüdorff's Mittheilung ausgeführt sind, eine Angabe über den Schmelzpunkt und damit eine Garantie für die völlige Reinheit der verwendeten Essigsäure, die durch den angeführten Siedepunkt 119.0° nicht ersetzt werden kann. Doch glaubte ich mich begnügen zu dürfen, da sich die Landolt'schen Bestimmungen schwerlich weit von der Wahrheit entfernen. Die folgende Tabelle enthält neben der Temperatur und der entsprechenden Spannung die gefundenen Dampfdichten. Die einzelnen Versuche sind mit derselben Nummer bezeichnet wie bei der ersten Tabelle, sie sind aber eingereiht zwischen die meiner früheren Mittheilung entnommenen Werthe.

No.	Temp.	Spannung	Dichte	No.	Temp.	Spannung	Dichte
—	12.4°	13.5 mm	1.89	—	27.6°	26.5 mm	2.46
—	12.7	13.7	1.96	2	29.0	27.9	2.45
—	14.7	15.1	1.78	6	30.4	29.6	2.32
8	15.3	15.3	1.85	—	33.3	33.4	2.58
9	15.3	15.3	1.95	4	36.6	38.5	2.67
—	15.6	15.6	1.98	—	38.5	41.5	2.72
—	17.4	16.8	2.09	—	38.5	41.5	2.79
1	20.0	18.9	2.13	10	41.4	46.6	2.62
—	20.2	19.0	2.28	—	44.6	53.1	2.75
5	20.4	19.2	2.05	—	48.7	63.0	2.98
—	21.5	20.4	2.24	7	49.0	63.4	2.89
—	22.6	21.6	2.29	—	51.1	69.0	3.16
11	23.8	22.4	2.23	—	59.9	97.0	3.12
—	25.0	23.5	2.42	—	62.9	109.2	3.11
3	26.4	25.1	2.31	—	63.1	110.0	3.19
—	26.5	25.1	2.32				

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die beiden Versuchsreihen einen wesentlichen Unterschied nicht zeigen. Die neuen Werthe sind durchschnittlich etwas kleiner als die alten. Doch erreicht die Differenz im einzelnen Falle kaum die Fehlergrenzen. Die Dampfdichte nimmt in beiden Reihen in derselben Weise mit sinkender Temperatur ab und kommt schliesslich dem normalen Werthe (2.08) nahezu gleich. Dass sie sogar ein Weniges kleiner sich findet, als der normale Werth, ist jedenfalls nur Folge der Fehlerquellen der Methode. Man muss bedenken, dass bei den nie-

[1]) Ann. Chem. Ph. Suppl. VI, 129.

drigeren der angewendeten Temperaturen ein Fehler in der Dampfdichte von 0.1 etwa hervorgebracht wird durch einen Fehler von 2.5 mg in dem Gewicht oder von 0.8 mm in der Spannung der Essigsäure. Leider kann man mit der Temperatur nicht tief genug herabgehen um sicher festzustellen, dass schliesslich ein bestimmter Werth der Dampfdichte constant bleibt. Man muss sich in dieser Beziehung mit der vorhandenen Andeutung begnügen.

Der Zweck meiner Versuche war zu entscheiden, ob die Ansicht von Playfair und Wanklyn[1]) richtig sei, dass der Essigsäure bei niedrigeren Temperaturen eine constante höhere Dichte, etwa doppelt so gross als die normale, zukomme, ob, mit andern Worten, die abnorme veränderliche Dampfdichte derselben durch Dissociation einer polymeren Verbindung der Essigsäure erklärt werden könne. Das Resultat meiner Versuche bildet keinen Anhalt für diese Erklärung, sie spricht, wie ich glaube, entschieden dagegen. Von einer solchen polymeren Essigsäure mit doppeltem Molekulargewicht, wären bei 130° nach der beobachteten Dampfdichte nur noch ca. 25 pCt. unzersetzt. Da nun 100° höher schon die normale Dichte erreicht ist, so dürfte man doch, nach allen Analogien, erwarten, dass 100° tiefer die Dampfdichte des Moleküls, falls es überhaupt existirt, wirklich gefunden würde. Dass dem nicht so ist, beweisen meine Versuche mit Sicherheit, wenigstens für die dabei obwaltenden Umstände[2]). Dass aber durch den verminderten Druck und die beigemischte Luft die Wirkung der Temperaturerniedrigung vollständig aufgehoben werden, dass dadurch bei 15° die völlige Zersetzung der polymeren Verbindung bewirkt sein könne, während dieselbe für sich allein unter gewöhnlichem Druck noch bei 130° und nach Naumann's Beobachtungen noch unter 66 mm Druck bei 78° zu $\frac{3}{4}$ unzersetzt wäre, dies scheint mir sehr unwahrscheinlich, wenn ich auch zugeben muss, dass unsere Kenntniss in dieser Richtung noch mangelhaft ist.

Die Eigenthümlichkeiten, die man an dem Essigsäuredampf wirklich beobachtet hat, sind keine andern, als sie bei andern Dämpfen auch beobachtet werden können. Es ist bekannt, dass in der Nähe des Siedepunktes die Dampfdichte meistens zu gross gefunden wird, wenn auch nicht häufig so viel zu gross wie bei der Essigsäure. Dies ist jedoch, wie ich schon früher bemerkt habe, ein mehr zufälliger Unterschied. Denn unter höherem Drucke zeigen viele andere Dämpfe und selbst Gase, wie die Kohlensäure, noch sehr viel stärkere Abweichungen von der normalen Dampfdichte und von dem

[1]) A. a. O.

[2]) L. Troost theilt neuerdings (Compt. rend. 86, 331) aus einer Arbeit über Dampfdichten mit, dass die Essigsäure auch nahe bei 120° unter geringem Druck normale Dampfdichte zeige.

Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze, wie aus den Untersuchungen über den absoluten Siedepunkt (die sog. kritische Temperatur) hervorgeht. Durch die klassischen Untersuchungen von Andrew's sind aber die grössten wie die kleinsten Abweichungen von jenen Gesetzen in den innigsten Zusammenhang gebracht, und es ist doch wohl nicht zulässig alle diese Abweichungen durch die Bildung polymerer Verbindungen zu erklären, zumal die andere Erklärung, welche die kinetische Gastheorie bietet, vollständig ausreicht. Nach dieser Theorie lässt sich bekanntlich eine strenge Gültigkeit jener Gesetze nur erwarten, wenn die Wegstrecken, welche die Gasmolekeln ohne gegenseitige Einwirkung geradlinig zurücklegen, sehr gross sind gegen die gekrümmten Bahnstrecken während der Zusammenstösse. Sobald sich die Krümmung weiter über die Bahn erstreckt, müssen sich Abweichungen von den Gasgesetzen bemerklich machen. Wird die Dichtigkeit des Gases grösser, die mittlere Entfernung der Moleküle kleiner, so werden die geradlinigen Bahnstrecken nothwendig kürzer und damit die Abweichungen deutlicher und stärker. Schliesslich muss die ganze Bahn krummlinig sein und dann wird sich der gasförmige von dem flüssigen Zustand nur noch durch die lebendige Kraft der Molekularbewegung unterscheiden. Von dieser lebendigen Kraft, d. h. von der Temperatur, muss aber bei geringerer Dichte auch die Krümmung der Bahn abhängen. Daher kann bei gleicher absoluter Dichtigkeit unter verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur die Abweichung eines Gases von dem Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze verschieden gross und folglich die auf Luft unter gleichen Bedingungen bezogene Dampfdichte ungleich sein. So erklärt sich diese auffallende Thatsache, die von Naumann für die Essigsäure besonders hervorgehoben worden ist, die aber schon von Blaserna[1]) und von Amagat[2]) für mehrere Gase signalisirt war, die aus Andrew's Versuchen mit der Kohlensäure deutlich hervorgeht und die sich wahrscheinlich bei allen unvollkommenen Gasen zeigen wird. Diese Thatsache beweist daher keineswegs wie Naumann zu glauben scheint, dass die abnorme veränderliche Dampfdichte der Essigsäure nur allein durch Dissociation einer polymeren Verbindung erklärt werden könne.

Zur Erklärung der abnormen Dampfdichte der Essigsäure scheint mir nach dem Vorstehenden die angedeutete Vorstellung der kinetischen Gastheorie, wie auch bei andern Dämpfen, völlig ausreichend, und die Annahme einer dissociationsfähigen, polymeren Verbindung weder nothwendig noch zweckentsprechend zu sein. Um Missverständniss zu vermeiden, muss ich jedoch ausdrücklich hinzufügen, dass

[1]) Jahresber. 1865, S. 41. [2]) Jahresber. 1869, S. 68.

das bisher Gesagte sich nicht auf eine dritte Annahme, an die man, von der Dissociationshypothese nicht immer deutlich getrennt, öfter gedacht zu haben scheint. Ich glaube, dass man streng unterscheiden muss zwischen der Bildung einer polymeren Verbindung, die nach festem Verhältniss zusammengesetzt ist, deren Moleküle, so oft sie entstehen, immer dieselbe beschränkte Zahl von Einzelmolekülen enthalten, und zwischen Molekülgruppen, die sich zufällig bilden und, zusammengehalten durch die Cohäsionskräfte, die auch den flüssigen Zustand bedingen, sich vielleicht kurze Zeit gemeinschaftlich bewegen, gleichsam ein Zusammenstoss von zufällig längerer Dauer. Solche Molekülgruppen werden in dem verdünntesten Gase zuweilen vorkommen und häufiger in einem dichteren. Aber grössere Abweichungen von den Gasgesetzen können dieselben für sich allein nach meiner Ansicht nicht erklären. Denn ihre Anzahl und ihre Dauer werden gewisse Grenzen nicht überschreiten dürfen, ohne dass sie sich vereinigen und als sichtbare Flüssigkeit niederschlagen. Die Cohäsionskräfte haben nicht die Eigenschaft der chemischen Affinität, dass sie bei dem Zusammenhalten einer Atomgruppe zugleich die einzelnen Atome zu weiterer Verbindung unfähig machen. Darum müssen dieselben Bedingungen, welche den Cohäsionskräften gestatten eine grössere Zahl von Gruppen aus zwei oder drei Molekülen zu bilden, ebensogut auch die Bildung einer kleineren Anzahl beliebig grosser Molekülgruppen, d. h. Flüssigkeitströpfchen erlauben. Damit stimmt es, dass Dämpfe von geringer Spannung und normaler Dampfdichte aus dem vollkommenen Gaszustand unmittelbar in Flüssigkeit übergehen können. Und wenn darum dieselben Dämpfe bei höherer Temperatur und grösserer Dichtigkeit zwischen beiden Zuständen Abweichungen von den Gasgesetzen zeigen, so kann daran die Bildung von Molekülgruppen durch Cohäsion keinen wesentlichen Antheil haben. Man müsste sonst auch annehmen, dass unter sehr hohen Drucken in der Nähe der kritischen Temperatur, wo jene Abweichungen den höchsten Grad erreichen, und wo die Dichtigkeiten des Dampfes und der Flüssigkeit gleich wird, dass dort fast alle Moleküle zu solchen Molekülgruppen vereinigt seien, d. h. dass der Dampf zum grössten Theil aus Flüssigkeit bestände! Es bleibt hiernach zur Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen, wo Dissociation nicht im Spiele ist, nur die schon erwähnte kinetische Gastheorie übrig.

Heidelberg, im Juni 1878.

332. Adolf Baeyer: Synthese des Indigblaus.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Kette von Operationen, welche nach meinen früheren Mittheilungen von der Phenylessigsäure zum Indigblau führen, liess nur das letzte Glied, die Ueberführung von Isatin in Indigblau, sowohl in Bezug auf die Klarheit des Vorganges als auch betreffs der Ausbeute nach viel zu wünschen übrig. Das Reagensgemisch, aus Dreifachchlorphosphor, Acetylchlorid und Phosphor bestehend, welches von Emmerling und mir zur Reduction des Isatins angewendet worden ist, kann nach verschiedenen Seiten hin wirken, und das erhaltene Produkt ist keineswegs reines Indigblau, sondern besteht zum grössten Theil aus Indigpurpurin.

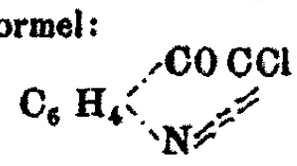
Wenn man sich die Aufgabe stellt, das Isatin

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\,CO\\NN\text{—}|\end{matrix}$$

in Indigblau überzuführen, so ist zunächst zu beachten, dass alle gewöhnlichen Reductionsmittel sich ausschliesslich auf die CO-Gruppe werfen, welche unmittelbar mit dem Benzol verbunden ist. Da nun die sehr zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt sind, niemals auch nur Andeutungen einer Bildung von Indigblau gegeben haben, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass es zur Lösung dieser Aufgabe nöthig ist, die andere CO-Gruppe, welche mit dem NH in Verbindung steht, zu desoxydiren. Hierdurch ist in der That der Schlüssel des Räthsels gefunden. Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Säureamide, zu denen ja auch das Isatin gehört, bietet nach Wallach's Untersuchungen ein sicheres Mittel dar, um den Sauerstoff einer am Stickstoff sitzenden CO-Gruppe durch Cl zu ersetzen. Das Isatin ist in Bezug auf die Situation dieses CO zu vergleichen mit dem Benzanilid, welches mit PCl_5 behandelt erst das Amid- und dann das Imidchlorid liefert;

$$C_6H_5CONHC_6H_5$$
$$C_6H_5CCl_2NHC_6H_5$$
$$C_6H_5CClNC_6H_5.$$

Erwärmt man Isatin mit PCl_5 ganz gelinde, so tritt leicht eine lebhafte, mit HCl-Entwickelung verbundene Reaction ein, indem sich die Masse braunroth färbt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine bräunlich gelbe Masse ab, die in kohlensaurem Kali nicht löslich ist, dagegen mit Kali wieder Isatin giebt. Obgleich diese Substanz wegen der Schwierigkeit, sie in reinem Zustande darzustellen, noch nicht analysirt ist, dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass sie das Imidchlorid des Isatins ist und die Formel:



besitzt.

Dieses Isatinchlorid liefert nun durch Reduction Indigblau. Man kann hierbei verschieden verfahren. Wirft man auf das Reductionsprodukt von PCl_5 und Isatin ein Stückchen gelben Phosphors und erwärmt gelinde, so geht die rothe Farbe der Masse in Grün über. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach kurzem Kochen Indigblau ab. Löst man das Chlorid in Alkohol und behandelt es mit wenig Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht durch Aufkochen der mit Wasser versetzten Flüssigkeit dieser Farbstoff ebenfalls. Am glattesten verläuft die Bildung des Indigos bei Anwendung von Schwefelammonium. Die durch Einwirkung von PCl_5 auf Isatin erhaltene Masse wird zuerst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron gewaschen und der Rückstand sofort in einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium gelöst. Beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit grün und wird auf Wasserzusatz und wiederholtes Kochen bläulich, indem sich schwere Flocken von Indigblau aus der von ausgeschiedenem Schwefel milchig gewordenen Flüssigkeit absetzen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr beträchtlich, jedoch ist das Indigblau auch hierbei wie es scheint stets von kleineren oder grösseren Mengen von Indigpurpurin begleitet. Wenn es daher auch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muss, die günstigsten Bedingungen festzustellen, so ist doch das Problem einer leichten und sicheren Ueberführung des Isatins in Indigblau als gelöst zu betrachten.

Was die Formel des Indigblaus betrifft, so möchte ich die Discussion derselben verschieben, bis die bei der Bildung des Farbstoffes stattfindenden Vorgänge genau erforscht sind.

---

333. Adolf Baeyer und J. B. Burkhardt: Ueber das Diimidophtaleïn des Phenols.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wässeriges Ammoniak wirkt bei höherer Temperatur leicht auf das Phtaleïn des Phenols ein und erzeugt einen stickstoffhaltigen Abkömmling desselben. In Bezug auf die Natur dieses Körpers lag die Ansicht am nächsten, dass in dem Phtaleïn zwei Hydroxyle durch die Amidogruppe ersetzt werden, ähnlich wie unter denselben Bedingungen aus dem Alizarin amidartige Körper entstehen. Die Untersuchung der Substanz hat indessen gezeigt, dass die Hydroxylgruppen intact bleiben und die Sauerstoffatome der beiden CO-Gruppen durch NH ersetzt werden. Es ist dieses wieder ein neues Beispiel dafür, dass bei der Bildung der Phtaleïne die Festigkeitsverhältnisse der Hydroxyle nur wenig geändert werden.

Das Diimidophtaleïn des Phenols.

Erhitzt man Phenolphtaleïn mit 10 Theilen wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 160—170° C., so geht die violette Farbe der Flüssigkeit in gelb über, ohne dass sich etwas ausscheidet. Auf Zusatz einer Säure entsteht ein gelblicher, amorpher Niederschlag, der durch Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt werden kann. So erhält man den Körper in farblosen, kleinen, spitzen Nadeln, die bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2N_2$ besitzen. Das Diimidophtaleïn fängt bei 260° an sich roth zu färben und schmilzt bei 265—266°. In kochendem Wasser ist es etwas löslich; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und setzt nach einigem Stehen kleine, farblose Krystalle ab. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; in Benzol, Chloroform beinahe unlöslich. Die Bildung des Körpers findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_{20}H_{14}O_4 + 2NH_3 = C_{20}H_{16}N_2O_2 + 2H_2O$$

und nach derselben Gleichung zersetzt er sich auch wieder in Phtaleïn und Ammoniak, wenn man ihn mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erwärmt.

Da in dem Phtaleïn zwei Paar von Sauerstoffatomen in verschiedenen Stellungen existiren, so könnte man zweifelhaft sein, ob die Formel der Substanz ist:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO\,C_6H_4\,NH_2 \\ CO\,C_6H_4\,NH_2 \end{matrix}$$

oder

$$C_6H_4 \begin{matrix} CNH\,C_6H_4\,OH \\ CNH\,C_6H_4\,OH. \end{matrix}$$

Das Verhalten derselben entscheidet für die letztere Formel. Der Körper ist nämlich sehr leicht und zwar farblos in Alkalien löslich und wird durch Säuren in amorphen, farblosen Flocken gefällt, während er in Salzsäure nicht mehr löslich ist als in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn zwar mit gelber Farbe, Wasser fällt ihn aber unverändert wieder aus. Ein Körper von einer der ersten Formel entsprechenden Zusammensetzung musste basischer Natur sein.

Das Tetrabromdiimidophtaleïn des Phenols.

Tetrabromphtaleïn mit der 10fachen Menge wässerigen Ammoniaks drei Stunden auf 160—180° C. erhitzt, giebt eine braune Flüssigkeit, in der sich wechselnde Mengen grosser, bräunlicher Krystalle befinden. Die ganze Masse wird mit Salzsäure versetzt und der schmutzig gelbe Niederschlag nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so farblose, kurze Nadeln von dem Tetrabromdiimidophtaleïn des Phenols:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CNH\,C_6H_2\,Br_2\,OH \\ CNH\,C_6H_2\,Br_2\,OH \end{matrix}$$

Der Körper schmilzt über 280° C., löst sich in Alkalien farblos und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Mit Essigsäureanhydrid giebt er eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 241° schmelzende Tetraacetylverbindung

$$C_6H_4 \begin{matrix} C(NC_2H_3O)C_6H_2Br_2O\cdots C_2H_3O \\ C(NC_2H_3O)C_6H_2Br_2O\cdots C_2H_3O, \end{matrix}$$

ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der oben angenommenen Constitution.

Das Dibromdinitrodiimidophtaleïn des Phenols.

Salpetrige Säure greift die Imidogruppe nicht an; leitet man dieselbe in eine alkoholische Lösung der gebromten Imidosubstanz, so scheiden sich kleine, gelbe Krystalle ab von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CNHC_6H_2BrNO_2.OH \\ CNHC_6H_2BrNO_2.OH. \end{matrix}$$

Zwei Atome Brom werden also von der Nitrogruppe verdrängt in ähnlicher Weise, wie dieses auch beim Behandeln des Tetrabromfluoresceïns mit Salpetersäure stattfindet.

---

334. Adolf Baeyer und J. B. Burkhardt: Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Schmelzen von Phenolphtaleïn mit Kali erhält man eine Substanz, welche in einer vorläufigen Mittheilung[1]) als Hydrat des Phtaleïns bezeichnet worden ist, aber der Zusammensetzung eines zweifach hydroxylirten Benzophenons besitzt.

Dioxybenzophenon.

Zur Darstellung dieser Substanz löst man 5 Gr. Phenolphtaleïn in wenig Kalilauge auf und schmilzt nach Zusatz von 20 Gr. festen Kali über freiem Feuer unter lebhaften Umrühren. Die violette Farbe der Schmelze geht allmälig in Roth und dann in Gelb über. Man unterbricht die Operation wenn die Masse nur noch schwach roth gefärbt ist. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung der Schmelze lange, farblose Nadeln ab, welche zur Entfernung der anhaftenden Benzoësäure mit Wasser gekocht und dann unter Anwendung von Thierkohle daraus umkrystallisirt werden. Aus einer heissen, conc. wässerigen Lösung scheidet sich die Substanz, so lange die Flüssigkeit noch warm ist in kleinen, tafelförmigen Krystallen aus, beim weiteren Erkalten in mehreren Centimeter langen Nadeln. Dieselben

---

[1]) Diese Berichte IX, 1232.

Nadeln werden aus verdünnter Lösung und beim schnellen Abkühlen einer conc. Lösung erhalten, wobei die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt. Beide Arten von Krystallen enthalten kein Krystallwasser. Die Zersetzung des Phenolphtaleïns in Dioxybenzophenon und Benzoësäure geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\,C_6H_4OH\\CO\,C_6H_4OH\end{matrix} + H_2O = C_6H_5CO.OH + CO\begin{matrix}\cdots C_6H_4OH\\\cdots C_6H_4OH\end{matrix}$$

Die Ausbeute ist die berechnete. Das Dioxybenzophenon schmilzt bei 206° C. und destillirt bei stärkerm Erhitzen ohne Zersetzung. Das Destillat erstarrt zu einer krystallinischen Masse; in Alkalien löst es sich farblos. Die wässerige Lösung der Substanz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt die wesentlichsten Reactionen der Substanz sind folgende:

1) Mit Kali bei hoher Temperatur geschmolzen, zerfällt sie in CO_2 und Phenol

$$CO\begin{matrix}\cdots C_6H_4OH\\\cdots C_6H_4OH\end{matrix} + H_2O = CO_2 + 2C_6H_5OH.$$

2) Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt dieselbe eine farblose, in Nadeln krystallisirende Diacetylverbindung, welche bei 148° C. schmilzt.

Gail[1]) hat durch Oxydation des Dioxydiphenylmethans ein Dioxybenzophenon dargestellt, welches in den Schmelzpunkten eine Differenz von 4° C. zeigt, da dieselbe aber auffallender Weise bei der ursprünglichen und der Acetylsubstanz 4° C. in demselben Sinne beträgt, so sind wahrscheinlich beide Substanzen identisch.

	Smpkt.	Smpkt. nach Gail:
Dioxybenzophenon	206	210
Diacetyldioxybenzophenon . .	148	152.

3) Gegen Brom verhält sich die Substanz wie das Phenolphtaleïn und liefert ein Tetrabromsubstitutionsprodukt, welches in farblosen Nadeln, kurzen Prismen oder körnigen Krystallen krystallisirt, bei 213—214° schmilzt und bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt.

4) Natronlauge und Zinkstaub verwandeln den Körper in eine Substanz, welche ihrem Verhalten nach ein Dioxybenzhydrol ist, ihrer Unbeständigkeit wegen aber nicht analysirt werden konnte. Versetzt man nämlich die farblose, alkalische Lösung mit einer Säure, so scheidet sich ein rothes, harziges Condensationsprodukt ab, welches sich mit dunkelblauvioletter Farbe in Kalilauge löst.

Das Phtalideïn des Phenols verhält sich beim Schmelzen mit Kali ebenso wie das Phtaleïn.

---

[1]) Diese Berichte XI, 746.

335. Adolf Baeyer und C. Schraube: Ueber Bromrosochinon. aus Phenolphtaleïn.

[Mittheilung aus d. chem. Institut der Akademie der Wissenschaft. in München.]
(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Tetrabromphtaleïn des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigenthümlicher Weise zersetzt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromrosochinon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetabromdiphenyls ist. Es entspricht diese Substanz offenbar dem kürzlich von Kämmerer und Benzinger[1]) bei der Behandlung von Phenol mit Jod in alkalischer Lösung erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls.

Bromrosochinon.

5 Gr. amorphes Tetrabromphtaleïn werden in 250 Gr. conc. Schwefelsäure gelöst und hierzu eine Lösung von 5 Gr. Salpeter in 50 Gr. Schwefelsäure schnell hinzugefügt. Die Masse wird unter Abkühlung umgeschüttelt und etwa ¼ Stude stehen gelassen. Der durch Vermischen der intensiv violetten Flüssigkeit mit Wasser erhaltene Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gekocht, wodurch er ohne sich erheblich zu lösen, krystallinisch wird. Das Bromrosochinon ist im krystallisirten Zustande ausserordentlich schön und erscheint im durchfallenden Licht roth, im auffallenden stahlblau. Es löst sich ohne Zersetzung mit violetter Farbe in conc. Schwefelsäure in anderen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich.

Bromrosohydrochinon.

Alkoholisches Kali, alkoholische schwefelige Säure oder saures schwefeligsaures Kali führen das rothe Chinon in ein farbloses Hydrochinon über, welches in Eisessig gelöst, durch Zusatz der nöthigen Menge rauchender Salpetersäure wieder in das Chinon zurückgeführt wird. Das Hydrochinon zeigt den Schmelzpunkt 264° C. und sublimirt bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung. In Alkalien ist es farblos ohne Zersetzung löslich. Bei der Analyse beider Verbindungen wurde stets der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden; indessen führen die erhaltene Zahl doch mit Bestimmtheit zu den Formeln:

$$C_{12}H_4Br_4O_2 \text{ und } C_{12}H_6Br_4O_2.$$

Für das Chinon berechnet C 28.8; H 0.8; Br 64. Gef. C 29.4; H 0.98; Br 64.24.

Für das Hydrochinon berechnet C 28.7; H 1.2; Br 63.7. Gef. C 29.2; H 1.4; Br 64.2.

---

[1]) Diese Berichte XI, 755.

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass der erste Körper das Tetrobromchinon des Diphenyls ist und der zweite das dazu gehörige Hydrochinon. Bei der Entstehung des Chinons aus dem Tetrabromphtaleïn muss demnach Phtalsäure abgespalten werden, welche sich in der That auch in der von der Darstellung herrührende Mutterlauge nachweisen liess.

---

336. E. Demole und Henri Dürr: Oxydationsversuche verschiedener ungesättigter Brom-, Chlor- und Chlorbrom-Kohlenwasserstoffe mittelst freiem Sauerstoff.

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Letzthin hat einer von uns gezeigt, dass beim Schütteln von Di- und Tibromäthylen mit trockenem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur letzterer unter Wärmeerzeugung absorbirt wird und dass hiebei Brom- und Dibromacetylbromid[1]) entstehen. Es schien uns daher interessant diese Reaction zu verallgemeinern zu suchen und zwar von dem doppelten Gesichtspunkte aus, nämlich einerseits den statthabenden Mechanismus zu erklären und andererseits zugleich die Constitution mehrerer Bromsäuren festzustellen.

Oxydation der Verbindungen $\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$, $\begin{matrix} CCl_2 \\ \| \\ CCl_2 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} CBr_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{matrix}$.

Bekanntlich oxydirt der aus Chromsäure nascirende Sauerstoff bei 120° C. einige Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} bald unter Aldehydbildung, bald unter Bildung der entsprechenden Ketone (Berthelot, Comptes rendus LXVIII, 334), während freier Sauerstoff wirkungslos auf genannte Kohlenwasserstoffe bleibt. Es handelte sich nun darum, zu wissen, ob sich dieser Indifferentismus ebenfalls bei dem ersten Bromsubstitutionsgliede und zwar bei dessen Siedepunkte vorfinden würde. Die Verbindung C_2H_3Br wurde auf 23° C. erhitzt und durch dieselbe während mehrerer Stunden ein langsamer Strom von trockenem Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr geleitet, ohne dabei die geringste Oxydation wahrzunehmen war; indessen ist es wahrscheinlich, dass eine solche unter Druck und bei höherer Temperatur stattfinden würde. Der Körper C_2Cl_4 wurde auf gleiche Weise während 1 Std. und bei einer Temperatur von 121° C. behandelt, ohne dass nach dieser Zeit eine Oxydationserscheinung bemerkbar geworden wäre. Schliesslich wurde die auf 216° C. (Spkt.) erhitzte Verbindung C_2Br_4 während 1 Stunde bei Gegenwart von Platinmohr mit trockenem Sauerstoff durchströmt, ohne dass bei ihr wie

[1]) Diese Berichte XI, 315.

bei den beiden vorhergehenden Verbindungen eine Veränderung bemerkbar geworden wäre. Die grosse Beständigkeit der Glieder C_2Cl_4 und C_2Br_4 ist sehr merkwürdig im Vergleich mit der ausserordentlichen Unbeständigkeit der beiden andern Glieder $C_2H_2Br_2$ und C_2HBr_3; diese Beständigkeit scheint offenbar von der Abwesenheit des Wasserstoffes herzurühren.

Oxydation des Körpers $C_2H_2Cl_2$.

V. Regnault (Ann. de phys. de chim. LXIX, 157) hat gezeigt, dass Dichloräthylen sich selbst überlassen, leicht in ein festes und amorphes Polymer übergeht, wie dieses übrigens auch bei der entsprechenden Bromverbindung $C_2H_2Br_2$ der Fall ist.

Es war nun interessant nachzuweisen, ob ein solcher Reactions-Parallelismus mit trockenem Sauerstoff ebenfalls stattfindet. Einige Gramm $C_2H_2Cl_2$ (38 – 40° C.) wurden in einem gut geschlossenen Kolben mit trockenem Sauerstoff geschüttelt; beim Oeffnen desselben wurde der Stopfen stark auswärts getrieben, anstatt angezogen zu werden und es entwickelte sich sodann eine beträchtliche Menge saurer Dämpfe, die mit Ammoniak dicke, weisse Nebel bildeten, ein sicherer Beweis, dass das Dichloräthylen oxydirt wurde. Beim öfteren Wiederholen dieses Versuches hatte sich die Flüssigkeit unter jedesmaliger Bildung saurer Dämpfe und unter Zurücklassung einer gewissen Menge eines polymeren Körpers bald verflüchtigt.

Leider fehlte es uns an Substanz, um die Produkte dieser Oxydation näher zu studiren, dessen ungeachtet kann diese ausser Zweifel gesetzt werden.

Oxydation der Verbindung $\begin{matrix} CHCl \\ \| \\ CHBr \end{matrix}$.

Müller (Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.-Bd. III, 287) erhielt diesen Körper durch Behandeln der Verbindung $C_2H_3{}^{Br_2}_{Cl}$ mit KCN; er fand seinen Siedepunkt zwischen 55 und 58° C. und beobachtete, dass er an der Luft bald fest wird. Es schien uns nicht von geringem Interesse unser Studium betreffend die Einwirkung des Sauerstoffes auf diesen Körper auszudehnen wegen der verschiedenen möglichen Resultate. In der That kann der Sauerstoff, wenn er auf ein solches Molekül in ähnlicher Weise einwirkt, wie in den vorhergehenden Fällen, folgende Verbindungen geben:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ Br \end{matrix} \begin{matrix} \\ O \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2Br \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} \\ O \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$$

oder noch ein Gemenge dieser beiden Körper.

Die Oxydation der Verbindung $C_2H_2{}^{Br}_{Cl}$[1]) bietet einige Schwierigkeiten dar, nämlich wenn der Sauerstoff nicht vollständig trocken ist und wenn man nicht durch heftiges Schütteln eine möglichst hohe Temperatur zu erzielen sucht, so verwandelt sich die Flüssigkeit in wenigen Minuten beinahe vollständig in einen weissen, durch die polymere Verbindung gebildeten Brei.

Ausserdem bewirkt das Schütteln mit Sauerstoff sogleich eine beträchtliche Temperaturerhöhung und durch die Absorption derselben resultirt ein verdünnter Raum. Diesen beiden Bedingungen zu Folge geräth die Flüssigkeit oft in's Sieden und treibt gewöhnlich den Stopfen aus dem Kolben, bisweilen kömmt es sogar bis zum Zerbrechen des letztern.

Das resultirende Oxydationsprodukt hat bei der Destillaton folgende 3 Körper geliefert:

1) Ein wenig unverändert gebliebener C_2H_2ClBr.
2) Eine grosse Menge einer bei 128—132° C. siedenden, an der Luft rauchenden Flüssigkeit.
3) Eine kleine Menge einer öligen, bei 140° siedenden Flüssigkeit [2]).

Der bei 128—132° C. siedende Körper hat bei der Analyse Zahlen ergeben, die der Formel C_2H_2ClBrO entsprechen.

Nach den Versuchen von de Wilde[3]) siedet das Chloracetylbromid bei 127° und nach denen von Gal[4]) zwischen 133—135°, während das Bromacetylchlorid nach den Angaben des ersten Autors bei 127° und nach denen des andern zwischen 133—135° siedet. Da nun diese beiden Körper die gleiche Formel und den gleichen Siedepunkt besitzen, so war es uns unmöglich sogleich zu wissen, welche

---

[1]) Die Methode, welche uns zur Darstellung der gewünschten Menge C_2H_2ClBr gedient, ist die folgende:

Man sättigt den trocknen Körper C_2H_3Cl mit kaltem Brom, nachher wird das Produkt mit Kalilauge und Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und destillirt. Bei der Destillation erhält man beinahe nur einen gegen 160° siedenden Körper, der nichts anderes ist als $C_2H_3Cl{}^{Br}_{Br}$. 200 g dieser letzteren Verbindung werden mit 195 ccm kalter, aber gesättigter alkoholischer Kalilösung behandelt. Nachdem die Reaction ohne Anwendung von Wärme beendigt ist, wird die Flüssigkeit mit viel Wasser behandelt, ausgewaschen und sorgfältig mit $CaCl_2$ in einer Atmosphäre eines unwirksamen Gases getrocknet, nachher wird zur Destillation geschritten, mit der Vorsicht, soviel als möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft zu vermeiden.

[2]) Bei der Oxydation des Körpers $C_2H_2Br_2$ hat man ebenfalls die Bildung einer ganz kleinen Menge einer öligen, gegen 200° siedenden Flüssigkeit beobachtet. In diesem Falle würde der Körper $C_2H_2{}^{Cl_2}_{Br_2}$ sein.

[3]) Bulletin de la Soc. chim. de Paris 1864, t. I, p. 424.

[4]) Ibid. t, I, p. 426.

der beiden isomeren Verbindungen wir durch Oxydation von C_2H_2BrCl erhielten.

Zur Lösung der Frage nahmen wir unsere Zuflucht zur Einwirkung des Wassers und des Alkohols auf das betreffende Oxydationsprodukt. Bei 100° wird dasselbe leicht vom Wasser angegriffen und zerstört. Die so erhaltene saure Lösung wurde mit Aether behandelt und nachdem dieser abgedunstet, der erhaltene Rückstand der Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhält man ein Gemisch von Chlor- und Bromessigsäure zwischen 170° und 195° siedend, das beim Erkalten grosse, durchsichtige Krystalle bildet. Die bei dem Versuche erhaltene Menge war nicht genügend, um eine Trennung desselben vornehmen zu können. Nach zahlreichen Destillationen blieb der constanteste Siedepunkt immer bei 190—192°; der unter 190° siedende Antheil enthielt hauptsächlich Chlor, dagegen der höher siedende Brom. Es ist ausserdem noch beizufügen, dass das Wasser, das zur Zerstörung des Oxydationsproduktes diente, ein Gemisch von HCl und HBr enthielt. Es ist somit sicher, dass unser Oxydationsprodukt (128—132° Sdpkt.) aus einem Gemisch von Bromacetylchlorid und Chloracetylbromid besteht. Wir haben versucht, dieses noch vollständiger zu beweisen, indem wir Alkohol auf dieses Gemisch einwirken liessen, um die entsprechenden Aether, die vielleicht leichter als die Säuren trennbar sind, zu erhalten; unglücklicher Weise ist aber die Schwierigkeit noch grösser. Die Verbindung C_2H_2ClBrO wird plötzlich durch Alkohol zerlegt. Nach dem Behandeln mit Wasser, Trocknen des unlöslichen Theiles, wurde letzterer destillirt und so eine zwischen 140—160° C. siedende Flüssigkeit erhalten.

Der Chloressigsäureäther siedet bei 143.5° C.
- Bromessigsäureäther - - 160 -

Trotz der gradweisen Fractionirung der Flüssigkeit war es unmöglich die beiden Aether in reinem Zustande zu erhalten. Während die bei 140—145° C. übergehende Portion hauptsächlich Chloressigsäure-Aether, enthält die bei 155—160° siedende Bromessigsäure-Aether.

Dessen ungeachtet bleibt es diesen Versuchen gemäss sicher, dass C_2H_2ClBr mit freiem Sauerstoff ein Gemisch von Chloracetylbromid und Bromacetylchlorid liefert. Es schien uns ferner wahrscheinlich, dass die Bromverbindungen (in dem Gemisch erhalten durch Einwirken des Wassers und des Alkohols auf das Oxydationsprodukt) vorherrschend waren, was somit einen Ueberschuss an Bromacetylchlorid des durch Oxydation von C_2H_2ClBr erhaltenen Produktes entspricht.

Feste polymere Verbindungen von $C_2H_2{}^{Cl}_{Br}$.

Bleibt der Körper C_2H_2ClBr nur einige Minuten an der Luft ausgesetzt, so verwandelt er sich in eine weisse, an der Luft rauchende Masse, die man zwischen porösen Thonplatten trocknen, mit Alkohol auswaschen und bei 100° trocknen kann, die sich aber bei höherer Temperatur unter Hinterlassung eines Kohlerückstandes zersetzt. Die damit ausgeführten Analysen entsprechen genau der Formel $n\left(C_2H_2{}^{Cl}_{Br}\right)$, was uns somit beweist, dass dieser Körper das den festen Polymeren von $C_2H_2Cl_2$ und $C_2H_2Br_2$ correspondirende Glied ist.

Oxydation des Bromamylens.

Das Bromamylen besitzt die Gruppe $\overset{CHBr}{\overset{\|}{\underset{\|}{\cdot}}}$ und es war daher zu hoffen, dass man mittelst freiem Sauerstoff, ähnlich wie in der Aethylenreihe, eine Bromsäure erhalten würde. Der reine Körper C_5H_9Br wurde während 1 Std. in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparate erhitzt und während dieser Zeit mit trockenem Sauerstoff durchströmt, er fand sich aber kaum verändert. Durch Destillation wurde er wieder so erhalten wie vor dem Versuche; Ammoniak bildete keine weissen Nebel damit und man kann daher annehmen, dass keine Oxydation stattgefunden habe.

Aus diesen verschiedenen Versuchen kann man schliessen:

1) dass, wenn ein Brom-, Chlor- oder Chlorbrom-Substitutionsprodukt des Aethylens dem Luftzutritte überlassen sich polymerisirt, dasselbe ebenfalls fähig ist bei verschiedener Temperatur freien Sauerstoff zu absorbiren und in Brom- oder Chlorsäurechlorid und Bromid überzugehen;
2) dass, wenn diese Polymerisation nicht stattfindet, eine Oxydation nicht stattfinden kann;
3) dass die Endglieder C_2Cl_4 und C_2Br_4 als wasserstofffrei sich weder polymerisiren noch mit freiem Sauerstoff oxydiren können;
4) dass die Bromsubstitutionsprodukte der der Aethylenreihe homologen Reihen nicht fähig zu sein scheinen sich zu polymerisiren, noch durch freien Sauerstoff zu oxydiren[1]).

Vevey, 15. Juni 1878.

---

[1]) Dies soll jedoch für andere benachbarte Reihen noch bewiesen werden.

337. E. Demole: Versuche und Theorie über die Umwandlung des Körpers $\begin{matrix} CHBr \\ \vdots \\ CHBr \end{matrix}$ in $\begin{matrix} CH_2Br \\ \vdots \\ C \cdots O \\ \quad Br \end{matrix}$ mittelst freiem Sauerstoff.

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zwei gänzlich verschiedene Erscheinungen finden unter wenig unähnlichen Umständen statt wenn Dibrom-, Bichlor-, Chlorbrom- oder Tribromäthylen der Luft ausgesetzt werden. Bald werden diese Körper fest[1]) ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung, bald aber absorbiren sie Sauerstoff und verwandeln sich in Säurebromide der Fettreihe.[2]) Es ist wahr, dass diese Erscheinungen selten die eine ohne die andere stattfinden, denn der polymere Körper ist in der Regel mit der entsprechenden organischen Säure verunreinigt und das Säurebromid meist auch mit dem polymeren Körper.

Ich werde zunächst von den Versuchen, welche ausgeführt wurden um die Bedingungen, unter welchen diese Körper entstehen, genau abzugrenzen, sprechen und nachher werde ich versuchen ihre Bildung zu erklären.

I. Versuche mit den Di- u. Tribrom- u. Chlor-Substitutionsprodukten des Aethylens zur Abgrenzung der Bedingungen unter welchen diese Körper eine Polymerisation oder eine Oxydation erleiden.

Wird $C_2H_2Br_2$ in eine Glasröhre mit etwas Luft gebracht und rasch vor der Lampe zugeschmolzen, so beobachtet man, dass sich der betreffende Körper während den ersten Stunden trübt, denn die feste, polymere Verbindung entsteht in kleiner Menge, hört aber nach einer gewissen Zeit auf sich weiter zu bilden, so dass die Flüssigkeit dann unbestimmt lange aufbewahrt werden kann. Unter den nämlichen Umständen ist die Polymerisation bei $C_2H_2Cl_2$ bedeutend stärker, jedoch findet man nach einem Monat beim Oeffnen der Röhre noch unverändert gebliebenes $C_2H_2Cl_2$. Unter Wasser hält sich $C_2H_2Br_2$ ebenfalls ziemlich gut, sowie auch in der Atmosphäre eines unwirksamen Gases.

Leitet man einen schwachen elektrischen Strom durch vor Luft und Wasser geschütztes $C_2H_2Br_2$, so erleidet dasselbe keinerlei Veränderung. Es scheint ebenfalls unveränderlich zu sein, wenn es während 15 Stunden bei Luftabschluss auf 150° erhitzt wird.

---

[1]) Sawitsch, Jahresbericht 1860, S. 430. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. t. LXIX, p. 157. — Lennoe, Chim. quart. journ. LXIII, p. 206.

[2]) Diese Berichte XI, 315.

Diese nämlichen Körper werden in wenigen Stunden gleichmässig fest, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt werden.

100 g $C_2H_2Br_2$ (87—95° C) wurden in einer flachen Glasschale dem Einflusse der Luft überlassen. Nach ½ Stunden stieg die Temperatur der Flüssigkeit auf 30°, während die umgebende Zimmertemperatur nur 15° betrug; in diesem Momente wurden dann auch der grösste Theil der Flüssigkeit fest und es entwickelten sich reichliche Bromwasserstoffsäuredämpfe. Nach 12 Stunden war die ganze Flüssigkeitsmenge erstarrt mit Ausnahme einer kleiner Menge einer gelblichen Flüssigkeit, welche 2 Schichten bildete; davon wurde die obere stark saure mit Aether behandelt und der durch Verdunsten desselben erhaltene Rückstand destillirt. Auf diese Weise wurde leicht eine Bromsäure mit dem Sdp. 205—208° C. erhalten, deren Analyse die Formel der Monobromessigsäure ergiebt. Die untere Schicht wurde gewaschen, getrocknet und destillirt, welch' letztere Operation einen bei 200° siedenden Körper, der die Eigenschaften von $C_2H_2Br_4$ [1]) besitzt, liefert.

Bei den vorhergehenden Versuchen können 3 Faktoren einzeln oder zusammen auf die beobachteten Erscheinungen wirken, nämlich: der Sauerstoff, das Wasser und die Temperatur. Es wurde nun versucht die Wirkungen derselben zu isoliren um dieselben getrennt besser kennen zu lernen. Zu dem Zwecke wurde in 2 mit Luft gefüllte Flaschen, von denen aber die eine trockene die andere dagegen feuchte Luft enthielt, gleiche Quantitäten $C_2H_2Br_2$ eingetragen. Nach 12 Stunden enthielt die Flasche mit feuchter Luft mehr von dem festen polymeren Körper als die andere und beinahe keine Bromessigsäure, während diese einwenig Säurebromid und beinahe keinen polymeren Körper enthielt.

Ein trockener Luftstrom, der vorher 4—5 Woulf'sche concentrirte Schwefelsäure enthaltende Flaschen und ein Natronkalkrohr passirte, wurde langsam bei einer Temperatur von 15° C. in $C_2H_2Br_2$ geleitet. Schon nach Verlauf von einigen Stunden hatte sich eine gewisse Menge der polymeren Verbindung und ziemlich viel Säurebromid gebildet, jedoch entsteht letzteres unter den gegebenen Bedingungen nur mit grosser Langsamkeit.

Ein auf obige Weise getrockneter Luftstrom wurde nun in $C_2H_2Br_2$, welches fortwährend auf seinen Siedepunkt erhitzt wurde, geleitet. Nach einigen Stunden hatte sich beinahe keine feste polymere Verbindung gebildet, dagegen eine beträchtliche Menge Bromacetylbromid.

---

[1]) Die Bildung dieses Körpers wird jedes Mal beobachtet, wenn $C_2H_2Br_2$ bei niederer oder hoher Temperatur der Oxydation unterworfen wird.

$C_2H_2Br_2$ in einer Flasche in Berührung mit reinem trockenem Sauerstoff giebt wie trockene Luft nur eine kleine Menge eines festen Körpers, aber sobald man von Anfang an Sorge trägt die Flasche zu schütteln d. h. die Temperatur durch Erleichterung der Reaktion zu erhöhen, kann es gelingen nichts von dem festen Körper sondern ausschliesslich Säurebromid zu erhalten.

Wird $C_2H_2Br_2$ bei 50° C. in Gegenwart von Wasser und überschüssigem Sauerstoff heftig geschüttelt, so erhält man ungefähr die Hälfte vom Gewicht des angewandten Dibromäthylens an Oxydationsprodukt und die andere Hälfte an festem Körper. Wird der nämliche Versuch bei der Temperatur von 15 oder 20° C. ausgeführt, so erhält man $\frac{3}{4}$ der angewandten $C_2H_2Br_2$ an festem Körper.

C_2HBr_3 scheint sich gegen Luft und Sauerstoff wie $C_2H_2Br_2$ zu verhalten, nur hier ist die Reaktion viel langsamer. [1])

Aus den Versuchen von Lennox (Chem. Soc. quart. journ. t. XIII, p. 206) weiss man, dass diese Verbindung, der Luft ausgesetzt, bald zu krystallisiren anfängt und ein Polymer von C_2HBr_2 liefert. Die Flüssigkeit, welche die Krystalle benetzt, ist stark sauer. Beim Behandeln derselben mit Aether und Abdunsten des Letztern liefert der Rückstand bei der Destillation eine über 200° unter Zersetzung siedende Säure, deren Silbersalz analysirt wurde. Diese Säure ist die Dibromessigsäure. Wie bei $C_2H_2Br_2$ ist auch bei C_2HBr_3 die Oxydation mit der Polymerisation gleich verlaufen. Somit haben die 3 Faktoren: Sauerstoff, Wasser und Temperatur, eine Rolle bei der Bildung des polymeren Körpers und des Oxydationsproduktes zu spielen.

Der Sauerstoff scheint zur Bildung der polymeren Körper unentbehrlich zu sein, obgleich dieselben keinen Sauerstoff enthalten.

Das Wasser scheint der Polymerisation günstig zu sein, indessen findet diese auch bei Abwesenheit desselben statt (namentlich bei $C_2H_2Cl_2$ und C_2H_2ClBr).

Die Temperatur spielt eine wichtige Rolle bei der Bildung der beiden Körper. Bei 15°, selbst wenn kein Wasser anwesend ist, verwandelt der Sauerstoff eine kleine Menge $C_2H_2Br_2$ in die polymere Verbindung, bei 50° entsteht letztere nicht mehr, dagegen das Oxydationsprodukt. Dieses ist für $C_2H_2Cl_2$ und C_2H_2ClBr nicht mehr ganz richtig, da diese beiden Körper bei 15° in Berührung mit trockenem Sauerstoff hauptsächlich die entsprechenden polymeren Körper liefern, die sich sogar noch bei Temperaturen, die in der Nähe des Siedepunktes der betreffenden Verbindungen gelegen, bilden.

---

[1]) Das Nämliche gilt für C_2H_3Br, das sich in Gegenwart von feuchter Luft am besten zu polymerisiren scheint.

Die in Benzin gelöste Verbindung $C_2H_2Br_2$, nur der Luft ausgesetzt, hat sich beinahe ausschliesslich nur in den polymeren Körper umgewandelt, während die alkoholische Lösung unter den gleichen Umständen fast nur Bromessigsäureäther (158—160°) und eine kleine Menge der gegen 200° siedenden Verbindung $C_2H_2Br_4$ geliefert hat.

II. Theorie der Oxydation und Polymerisation der Chlor- und Bromsubstitutionsderivate des Aethylens.

Kurz zusammengefasst haben wir folgende Thatsachen: Bei verschiedenen Temperaturen geht das Dibromäthylen unter Einwirkung des Sauerstoffes bald in den polymeren Körper bald aber in Bromacetylbromid über. Die Anwesenheit von Wasser begünstigt die Bildung des polymeren Körpers, während Temperaturerhöhung die des Säurebromids vergrössert. Der Sauerstoff ist jedenfalls sowohl zur Bildung des einen wie des anderen Körpers absolut nothwendig. Die Theorie nun, welche über die Oxydation Aufschluss geben soll muss ebenfalls die Polymerisation erklären, da doch die beiden Wirkungen eine gemeinsame Ursache zu haben scheinen.

Da es unmöglich ist zu vermuthen, dass der Sauerstoff bei der Polymerisation von $C_2H_2Br_2$ eine Contaktwirkung ausübt und da er ferner noch weniger zulässig ist, dass das Säurebromid in das Polymer von $C_2H_2Br_2$ umgewandelt werde, so bleibt nur noch eine Hypothese übrig, nämlich die, dass $C_2H_2Br_2$ durch Einwirkung des Sauerstoffes eine Zersetzung erleide und dadurch ein Uebergangsprodukt liefere. Bei niederer Temperatur würde dieses Uebergangsprodukt eine Polymerisation erleiden, während derselbe bei höherer Temperatur Sauerstoff absorbiren würde. Man muss hierbei einem Körper einer benachbarten Reihe Rechnung tragen, welcher nur bei Abwesenheit von Sauerstoff beständig ist, nämlich dem Bromacetylen

$$CBr \equiv CH.$$

Bekanntlich erleidet dieser Gas eine tiefgreifende Einwirkung sobald es mit Sauerstoff in Berührung kömmt, denn es entstehen hierbei hauptsächlich Bomwasserstoffsäure und Kohlenwolken, ähnlich denen bei der Verbrennung des Benzins [1]) und ausserdem wenig Kohlensäure.

Hr. Reboul, der diese Erscheinungen beobachtete, glaubt, dass sich zu der doppelten Affinität des Sauerstoffes zum Kohlen- und Wasserstoff noch eine andere, nämlich die des Broms zum Wasserstoff gesellt. Diese 3 mächtigen Affinitäten bewirken zusammen die

[1]) In gewissen Fällen wurde die Bildung von Kohle ebenfalls beobachtet, wenn der Sauerstoff durch Luft ersetzt war.

Zerstörung der Verbindung, wenn diese mit Sauerstoff oder Luft[1]) in Berührung gebracht wird.

Nimmt man an, das Dibromäthylen besitze die Formel

$$CHBr \equiv CHBr$$

so sieht man, dass die Bromatome den Wasserstoffatomen sehr nahe liegen und eben diese Nachbarschaft vereinigt mit der Thatsache, dass die Verbindung ein ungesättigtes Molekül bildet, erklärt seine grosse Unbeständigkeit. Wenn ferner der Sauerstoff mit dem Kohlen- und Wasserstoff in Wechselwirkung tritt, so findet die Zerstörung des Moleküles statt.

Es ist bekannt, wenn eine chemische Wirkung sich nochmals mit demselben Molekül wiederholen kann, das Endresultat dieser Wirkung nicht sogleich erreicht wird, dagegen ist es viel häufiger die besagte Wirkung gradweise vorsichgehen zu sehen unter Bildung mehr und mehr transformirter Produkte. Als Beispiel hierfür führe ich die Chlorsubstitution an, wir sehen nämlich, dass die Wasserstoffatome eines Kohlenwasserstoffes eines nach dem anderen durch Chlor vertreten werden und so mehr und mehr chlorirte Produkte liefern und nicht etwa alle zugleich um das Endchlorprodukt zu geben.

Bei der Zerstörung des Moleküles

$$CHBr \equiv CHBr$$

durch den Sauerstoff können wir eine ähnliche Beobachtung machen. Erstlich ist es begreiflich, dass die Affinität des Broms zum Wasserstoff am grössten ist, aber ausserdem ist es ganz natürlich sich vorzustellen, dass, sobald sich 1 Molekül HBr gebildet hat, die zerstörende Wirkung des Sauerstoffes sich nicht mehr nach der gleichen Richtung geltend macht.

Oder anders gesagt, es würde

$$CHBr \equiv CHBr = HBr + CHBr \equiv C \equiv$$

und nicht

$$CHBr \equiv CHBr = 2HBr + C_2.$$

Und in Wirklichkeit hat man bei dieser Reaction auch niemals die Bildung von Kohle oder Kohlensäure beobachtet, dagegen hat man immer Bromwasserstoffsäure gefunden.

Der unbeständige Uebergangskörper

$$CHBr \equiv C =$$

würde somit entstehen, wenn

$$CHBr \equiv CHBr$$

sich in Gegenwart von Sauerstoff befindet.

---

[1]) Reboul, Compt. rendus t. LIV. p. 1229.

Bei niederer Temperatur, vorzüglich bei Anwesenheit von Wasser und Luft, erleidet dieser unvollständige Körper unter Absorption von HBr eine Polymerisation:

$$CHBr{=}CHBr + HBr = n\,(CHBr{=}CHBr)$$

feste polymere Verbindung

Wenn im Gegentheil der Sauerstoff reichlich vorhanden und die Temperatur ein wenig hoch ist, absorbirt der nämliche Uebergangskörper gleichzeitig HBr + O um das Oxydationsprodukt zu liefern.

$$\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ C{=} \end{matrix} + HBr + O = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \quad O \\ C \quad Br \end{matrix}$$

Bromacetylbromid

Es ist begreiflich, dass die Anwesenheit von Wasser gewissermaassen die Entstehung der polymeren Verbindung begünstigt, denn einerseits kann dasselbe augenblicklich die Erwärmung der Flüssigkeit (was die Oxydation begünstigt) verhindern und ferner absorbirt es HBr in dem Maasse wie sie entsteht, was der Gruppe

$$CHBr{=}C{=}$$

Zeit geben kann, sich zu polymerisiren. Der Alkohol dagegen würde die Oxydation begünstigen.

Wenn die Polymerisation und Oxydation beinahe immer gleichzeitig stattfinden, so rührt dieses davon her, dass die Wirkung des Sauerstoffes niemals bei Grenztemperaturen stattfindet.

Uebrigens ist es möglich, dass sich bei dieser Reaction eine gewisse Menge BrOH bilde, die durch die Temperaturerhöhung in Brom, Sauerstoff und Wasser zerlegt wird, wovon das Brom von $C_2H_2Br_2$ unter Bildung von $C_2H_2Br_4$, dessen Gegenwart man bei dieser Reaction fortwährend beobachtet, absorbirt würde.

Durch Oxydation des Körpers

$$CHCl{=}CHBr$$

bildet sich gleichzeitig HCl + HBr und entstehen daher auch

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \quad O \\ C \quad Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \quad O \\ C \quad Br \end{matrix}$$

Findet sich der erste dieser Körper in vorwiegenderer Menge als der zweite, so rührt dies davon her, dass bei der Zerstörung des Moleküles

$$CHCl{=}CHBr$$

die Gruppe CHCl= leichter zersetzbar ist als die andere CHBr=

Das Tribromäthylen

$$CHBr \equiv CBr_2,$$

auf ähnliche Weise zersetzt, würde den unbeständigen Körper

$$\equiv C \equiv CBr_2$$

geben, der sich polymerisiren oder unter Aufnahme von $HBr + O$ in Dibromacetylbromid verwandeln würde.

$$\underset{\text{Polymer}}{\equiv C \equiv CBr_2} + HBr = n\,(CHBr \equiv CBr_2)$$

$$\begin{matrix} C\equiv \\ \| \\ CBr_2 \end{matrix} + HBr + O = \begin{matrix} C \diagdown Br \\ | \quad O \\ CHBr_2 \end{matrix}$$

Dibromacetylbromid

In diesem Falle ist jedoch zu bemerken, dass das Polymer von C_2HBr_3 einen krystallisirten Körper vorstellt, dessen Schmelzpunkt unter 100° liegt und dem die Formel

$$CHBr_2 \cdots CBr \equiv CBr \cdots CHBr_2$$

zukommen möchte und der durch Aneinanderlagerung von 2 Gruppen

$$CBr_2 \equiv C \equiv$$

unter Absorption von $2HBr$ entstehen würde.

$$2 \equiv C \equiv CBr_2 + 2HBr = \underset{\text{Hexabrombutylen}}{CHBr_2 \cdots CBr \equiv CBr \cdots CHBr_2}$$

Das erste Bromsubstitutionsglied

$$CHBr \equiv CH_2$$

kann unter ähnlichen Umständen eine Polymerisation erleiden, dieselbe ist aber viel langsamer als bei den übrigen Gliedern, wahrscheinlich weil es nur eine Gruppe $\equiv CHBr$ und viel mehr Wasserstoff enthält.

Schliesslich ist es begreiflich, dass die Glieder C_2Cl_4 und C_2Br_4 als wasserstofffreie Verbindungen sich weder oxydiren noch polymerisiren können.

Obige Theorie macht nicht Anspruch auf Vollkommenheit; nichtsdestoweniger befindet sie sich in Uebereinstimmung mit den beobachteten Thatsachen der Acetylenreihe, bei welcher der an HBr gebundene Kohlenstoff unter dem Einfluss des Sauerstoffs sich davon trennt.

Sie giebt nicht Rechenhaft über die Constitution der gebildeten Polymere, wohl aber über die Art ihrer Entstehung.

Schliesslich vermuthet sie einfach, statt einer molekularen Um-

lagerung des Wasserstoffes, eine Addition von Sauerstoff und Bromwasserstoff zu einem unvollständigen Uebergangskörper zur Erklärung des Oxydationsmechanismus.

Vevey, 15. Juni 1878.

---

338. Th. Diehl u. V. Merz: Ueber Derivate des α-Naphtochinons.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Zürich.]

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bis jetzt nur ein Dioxynaphtochinon, das sogenannte Naphtazarin, dargestellt worden. Sein Hervorgehen aus dem α-Dinitronaphtalin involvirt eine complicirtere Reactionsweise und ist die Ausbeute auch nur gering.

Versuche, um das Dioxynaphtochinon aus Chlor- bez. Bromnaphtalinsäure zu erlangen, führten nicht zum Ziel; zudem konnte, als sich herausgestellt hatte, dass die beiden Halogennaphtalinsäuren übereinstimmend Phtalsäure liefern, während Naphtazarin dies nicht thut, nur an ein isomeres Dioxynaphtochinon gedacht werden.

Wir haben, um dieses Isomere zu erhalten, die Darstellung der Nitro- und dann der Amidonaphtalinsäure versucht. Ausgangsmaterial hierzu war die

Naphtalinsäure

und sei gestattet, Einiges über diese Substanz hier einzufügen.

Sie wird gewöhnlich dargestellt, indem man α-Dinitronaphtol (Martius' Gelb) durch Zinn und Salzsäure in das Chlorhydrat des Diamidonaphtols überführt, daraus durch Eisenchlorid dasjenige des Diimidonaphtols darstellt, und dieses, nach Graebe und Ludwig[1]), durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure im Rohr bei 120° zersetzt.

$$C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}N_2H_2\\OH\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\OH\end{matrix}\right. + 2NH_3.$$

Da Arbeiten im Glasrohr bei grösseren Mengen lästig werden, und ferner heisse Lauge das Diimidonaphtol leicht in Naphtalinsäure und Ammoniak zersetzt, so lag der Versuch nahe, dieses Verhalten zur Erlangung der gewünschten Säuremengen zu verwerthen. Doch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154. 331.

seine Ausführung zeigte, dass alkalische Naphtalinsäurelösungen sich sehr rasch verändern bez. oxydiren; in der That fiel beim Uebersäuren der Reactionsflüssigkeit, selbst wenn vorsichtig operirt worden war, nicht die normale hellgelbe sondern stets stark graue missfarbene Säure heraus, und war sie zudem nur schwer zu reinigen. Auch Kalkmilch brachte den gleichen Uebelstand mit sich.

Besser dienen nun, wie sich zeigte, die Carbonate der Alkalimetalle. Ihre siedenden Lösungen zersetzen das Diimidonaphtol energisch und ohne dass wenigstens störende Einmischungen entstehen. Wir trugen fein zerriebenes Salzsäure-Diimidonaphtol portionenweis in mässig concentrirte siedende Sodalösung ein; dabei entwich sehr reichlich Ammoniak, und hatte sich in kurzer Zeit unter dunkelrother Farbe bis an etwas graublaue Substanz Alles gelöst. Die Lösung secernirte beim Uebersäuren gelbe und für die meisten Zwecke ohne Weiteres hinlänglich reine Naphtalinsäure.

Der erwähnte Rückstand enthielt Stickstoff. Seine Menge ist von der Reinheit des Diamidonaphtols, bez. in letzter Instanz von der Reduction des Dinitronaphtols abhängig. Wird nämlich ausser der nöthigen Zinnmenge nicht sehr viel überschüssige und sehr starke Salzsäure genommen, so tritt später das graublaue sonst Nebenprodukt fast überwiegend auf; andernfalls bei normaler Reduction indessen nur oberflächlicher Reinigung des Salzsäure-Diimidonaphtols, d. h. auch durchschnittlich, betrug seine Menge etwa 10 pCt. vom Gewicht des Diimidokörpers.

Völlig reines Diimidonaphtol hinterliess nicht graublaue, sondern sehr spärlich eine braunschwarze Substanz, welche wohl einschliesslich auch im andersfarbigen Rückstand vorkommen mag.

Die Ausbeute an Naphtalinsäure war übrigens am entschieden besten, wenn bei nicht unnöthigem Luftzutritt d. i. inclusive rasch und in kleinerem Massstabe gearbeitet wurde; sie betrug für 40 bis 60 g des Salzsäure-Diimidonaphtols 75 bis über 80 pCt. der theoretischen Menge.

Die Eigenschaften der Säure stimmen mit den Angaben von Graebe und Ludwig durchaus überein. Ihr Schmelzpunkt scheint noch nicht bekannt zu sein. Sorgfältig umkrystallisirte Naphtalinsäure schmilzt so und nach dem Umsublimiren bei 179°.

Zuzüglich sei hier erwähnt, dass auch das Diamidonaphtol, wird es mit verdünnter Salzsäure auf 180° erhitzt, um allen Stickstoff kommt, — offenbar im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}OH\\(NH_2)_2\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)_3 + 2NH_3.$$

Die ursprünglich farblose Lösung war schwach gelblich geworden; sie enthielt viel Salmiak und schied beim Stehen an der Luft gelbbraune pulverförmige Naphtalinsäure ab, welche sich in Soda rückstandslos löste und in der sonst üblichen Weise mit wenig Mühe ganz rein erhalten wurde. Schmelzpunkt 179°.

Da manche Amidoverbindungen durch Oxydation Chinone geben, so liess sich hoffen, die Naphtalinsäure auch in dieser Weise und vielleicht mit Vortheil aus dem Diamidonaphtol zu erhalten. Dies gelingt indessen nicht.

Setzt man nämlich zu der durch Schwefelwasserstoff entzinnten Reductionslösung des Dinitronaphtols Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so wird die nahezu farblose Flüssigkeit tief blutroth und entsteht in kalten Lösungen sofort ein zinnober- bis scharlachrother Brei aus aufgequollenen krystallinischen Flocken; aus heissen Lösungen und beim langsamen Erkalten schiessen ziemlich lange und schön rothe Nadeln an, welche den Chromsäurekrystallisationen aus Schwefelsäure täuschend ähnlich sind.

Die nähere Untersuchung ergab, dass keine neue organische Substanz, sondern das allerdings noch unbekannte Chromat des Diimidonaphtols

$$C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}OH\\N_2H_2\end{matrix}\right. . H_2CrO_4$$

vorliege.

	Gefunden	Berechnet
Chrom	17.96 pCt.	17.99 pCt.

Die aus dem Salz durch Ammoniak abgeschiedene und behufs einer weiteren Identificirung auf ihren Stickstoffgehalt untersuchte Base lieferte 16.47 pCt. Stickstoff, berechnet für Diimidonaphtol 16.28 pCt. Auch waren alle Eigenschaften ganz diejenigen der Diimidobase.

Das Chromat des Diimidonaphtols ist übrigens leicht auch direct aus löslichen Diimidosalzen und Chromaten zu erlangen; derart gesteht die gesättigte kalte Lösung des Chlorhydrats durch Kaliumbichromat förmlich zu einem scharlachrothen Brei.

Von heissem Wasser wird das Chromsäure-Diimidonaphtol relativ reichlich, von kaltem nur sehr wenig gelöst, bez. 1 Theil von 767 Theilen Wasser bei 12½°. Es schiesst aus heissem Wasser sehr dicht an in kleinen, zu körnigen Gebilden vereinigten Nädelchen. Durch kochende Sodalösung wird die Chromsäureverbindung bis an Spuren eines dunkeln Rückstandes vollständig aufgenommen, dabei entsteht neben Ammoniak Naphtalinsäure, welche aus der Lösung durch ver-

dünnte Schwefelsäure in hellgelben Flocken und sofort rein gefällt wird. Schmelzpunkt 178°.

Nitronaphtalinsäure: $C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ OH \\ NO_2 \end{cases}$.

Die Nitrirung der Naphtalinsäure bietet Schwierigkeiten, indem überschüssige concentrirte Salpetersäure diesen Körper selbst in der Kälte, und wenn er in Eisessig gelöst ist, verharzt oder auch ganz zerstört. Dagegen entsteht die gewünschte Nitrosäure sehr leicht, wenn man, wie Hübner und Frerichs[1]) bei der Darstellung der Nitroaniline direct aus Anilin gethan haben, das Ausgangsmaterial in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure vertheilt und dann langsam mit der theoretisch eben nöthigen Salpetersäuremenge vermischt.

Wir nahmen auf 1 Th. Naphtalinsäure 10 Th. conc. Schwefelsäure, kühlten gut ab und setzten aus einer Bürette zur fortwährend umgerührten Flüssigkeit tropfenweise rauchende Salpetersäure bis zur berechneten Menge. Die ursprünglich rothe, dann dunkelbraunroth bis braungelb gewordene Lösung schied, bei guter Kühlung sich selbst überlassen, nach und nach orangefarbene Krystallkörper ab; sie wurde nach einiger Zeit, gewöhnlich 48 Stunden, in Schnee oder über Eis gegossen (Verhütung jedweder Erhitzung, ohne stark verdünnen zu müssen), wobei orangefarbene Flocken sich bildeten. Wir haben diese sammt den Körnern abcolirt, mit Eiswasser gewaschen, abgepresst und dann aus verdünntem Weingeist häufiger Chloroform an- und umkrystallisirt. Derart wurden einheitliche, nur schwach gelbliche Blättchen erhalten, deren Analyse das Vorliegen von Nitronaphtalinsäure ergab.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	54.38	54.74
Wasserstoff	2.70	2.28
Stickstoff	6.54	6.39

Die Ausbeute an Nitrosäure bei diesem Verfahren betrug gegen 85 pCt. der theoretischen Menge.

Die Nitronaphtalinsäure schiesst aus heissem Chloroform in kleinen, hellgelblichen Blättchen oder Schuppen an; ähnliche, doch grössere, übrigens nesterweise oder zu Zweigen gruppirte Krystalle liefert auch die langsam abdunstende Lösung; Benzol setzt c. p. ziemlich grosse dünne Blätter bis Tafeln ab, welche an sublimirtes Naphtalin erinnern. Von Weingeist, Aether und heissem Wasser wird die Nitrosäure leicht gelöst; in kaltem Chloroform, Benzol, sowie Ligroïn löst sie sich wenig und auch in den siedenden Flüssigkeiten nicht gerade reichlich auf. Sämmtliche Lösungen sind schön goldgelb.

[1]) Diese Berichte X, 1715.

Die Nitronaphtalinsäure schmilzt unter Zersetzung bei 157°, zersetzt sich aber, wenn sie längere Zeit erhitzt wird, noch unter 140°; dabei entsteht ausser einer dunkelbraunen, harzigen Masse sehr deutlich Blausäure. In ihrer wässerigen Lösung zerfällt die Nitrosäure beim längeren Sieden vollständig, wiederum entsteht Blausäure, viel huminartige Substanz und zudem reichlich auch Phtalsäure.

Die Nitronaphtalinsäure bildet durchweg lösliche Salze, welche leicht krystallisiren und schön gefärbt sind.

Kaliumsalz $C_{10}H_4(NO_2)O_3K + H_2O$. — Metallgehalt der entwässerten Verbindung: gef. 15.21 und 15.32 pCt., ber. 15.21 pCt. Krystallwasser der lufttrockenen Substanz: gef. 6.54 pCt., ber. 6.54 pCt. — Wurde durch Aufnahme der Nitrosäure in Pottaschelösung erhalten. Krystallisirt in locker gehäuften, doppelt büschlig gestellten, langen, dabei schön goldgelben und lebhaft glänzenden Nadeln; sie sind in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich.

Bariumsalz $[C_{10}H_4(NO_2)O_3]_2Ba$. — Anhydrisch. Bariumgehalt: gef. 24.35 pCt., ber. 23.91 pCt. — Die Verbindung entsteht leicht beim Digeriren von Nitro-Naphtalinsäurelösung mit Bariumcarbonat; sie schiesst aus dem heissen Filtrat in orangerothen, schweren Schuppen an, welche in kaltem Wasser nur sehr wenig sich lösen.

Wie die Bariumverbindung kann auch das Bleisalz der Nitronaphtalinsäure dargestellt werden. Es wird übrigens, je nach den Umständen, in zwei durch Wassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse sehr verschiedenen Modificationen erhalten.

a) $[C_{10}H_4(NO_2)O_3]_2Pb + H_2O$. — Entwässertes Salz: gef. 31.91 pCt., ber. 32.19 pCt. Blei. Lufttrockene Substanz verlor bei 130° 2.90 pCt. Wasser, ber. 2.72 pCt. — Krystallisirt aus heissen Lösungen in schön rothen, kurzen, harten Prismen, welche durch viel siedendes Wasser langsam in eine röthliche Lösung gehen und beim Erkalten (ist die Verdünnung nicht zu gross) theilweise und zwar unverändert wieder anschiessen. Die stark eingedampften Mutterlaugen secerniren zunächst — wenigstens in der Regel — abermals Krystalle derselben Art, später jedoch bezüglich bei niedrigerer Temperatur das wasserreichere Salz:

b) $[C_{10}H_4(NO_2)O_3]_2Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$. — Wasserfreie Verbindung lieferte 32.24 und 32.10 pCt. Blei, ber. 32.19 pCt. Krystallwasser: gef. 10.91 pCt.; $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser würden 11.19 pCt. erheischen. — Wird in sehr langen, feinen und schön goldgelben, dabei ungemein lockeren Nadeln erhalten; sie lösen sich in Wasser und Weingeist leicht

auf; ihre Lösungen sind nicht röthlich sondern goldgelb. Die gelben Krystalle haben ziemlichen Bestand und gehen nicht leicht in die rothe Modification über, doch ist diese Umwandlung einmal beobachtet worden.

Hier gelegentlich sei, was bei Darstellung des nitronaphtalinsauren Bleis auffallen musste, nämlich der ungemeinen Adhäsion dieses Salzes zum Bleicarbonat gedacht; in der That lieferte selbst die fünfte und sechste Auskochung des überschüssigen Carbonats recht erhebliche Mengen von organischer Bleiverbindung, und war der Rückstand noch immer deutlich roth gefärbt.

Auch die Nitronaphtalinsäureverbindung und das Carbonat des Bariums zeigen ähnliche Adhäsionsverhältnisse.

Silbersalz $C_{10} H_4 (N O_2) O_3 Ag$. — Gef. 33.31 pCt., ber. 33.13 pCt. Silber. — Diese Verbindung krystallisirt aus der mit Silbernitrat eingeengten Lösung des nitronaphtalinsauren Kaliums in dunkelgelben bis hellbraunen Spiessen, welche besonders in heissem Wasser sich leicht lösen.

Das mässig lösliche Cuprisalz, dargestellt aus nitronaphtalinsaurem Kalium und Kupfervitriol, bildet gelbe Nadeln mit metallischgrünem Reflex.

Ein directer Ersatz der Nitrogruppe in der Nitronaphtalinsäure durch Hydroxyl ist nicht gelungen; Barytwasser z. B. wirkte bei niedrigeren Temperaturen nicht ein, gegen 180° erfolgte eine complete Zersetzung, welche unerquickliche, dunkle Stoffe, reichlich Ammoniak und auch Phtalsäure und Oxalsäure entstehen liess.

Durch verdünnte heisse Salpetersäure wird die Nitrosäure leicht oxydirt und liefert viel Phtalsäure, welche in der üblichen Weise durch Ueberführen in das Anhydrid (Schmelzpunkt 128°) und die Reaction mit Resorcin sicher gestellt wurde.

Reductionsmittel lassen aus der Nitrosäure die

$$\text{Amidonaphtalinsäure } C_{10} H_4 \begin{cases} O_2 \\ OH \\ NH_2 \end{cases}$$

hervorgehen.

Man übergiesst in einer geräumigen Schale 1 Th. der Nitrosäure und 1½ Th. Zinn mit 3 Th. rauchender Salzsäure; schon beim gelinden Erwärmen erfolgt eine äusserst lebhafte Reaction und geht unter braunrother Farbe fast Alles in Lösung. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entzinnt und zugleich farblos erhalten, dann übersättigt man das Filtrat oder Colat vom Schwefelzinn schwach mit

Soda oder Ammoniumcarbonat; aus der nun bald tiefblauen Lösung schlägt Essigsäure braunrothe Flocken nieder; sie werden unter einem Trichter, aus welchem Kohlendioxyd herabfällt, abfiltrirt, rein gewaschen und zweckmässig sofort aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse der hiebei erhaltenen dunkeln Nadeln lieferte zur Formel der Amidonaphtalinsäure, $C_{10}H_4 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ OH \\ NH_2 \end{matrix} \right.$, stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63.46	63.49
Wasserstoff	3.67	3.70

Eine andere Methode, um Amidonaphtalinsäure zu erhalten, ist die folgende:

Man löst die Nitrosäure in alkoholischem Ammoniak auf und leitet Schwefelwasserstoff ein, die hellgelbe Lösung färbt sich nach und nach blau, während zugleich das Ammoniumsalz der Amidosäure in dunkelblauen Schuppen anschiesst. Daraus erhält man durch Essigsäure die freie Amidosäure.

Die Amidonaphtalinsäure krystallisirt aus heissem Eisessig oder Weingeist in locker gehäuften, ziemlich langen, dunkelbraunrothen Nadeln, sehr verdünnte Lösungen liefern warzenförmige Bildungen aus wenig deutlichen Prismen, welche wie auch die anderen Krystalle, im Licht lebhaft bronzefarben glänzen. Von Eisessig und Alkohol wird die Amidosäure blutroth — in der Hitze ziemlich reichlich, in der Kälte spärlich gelöst, in Wasser auch siedendem ist sie sehr wenig löslich.

Beim längeren Stehen an der Luft dunkelt die Säure; offenbar erfolgt ein Oxydationsprocess und entsteht dabei eine schwarzviolette Masse, welche kupferähnlichen Oberflächenglanz zeigt und in Alkohol kaum mehr löslich ist. Dies gilt namentlich von durch Fällen ausgeschiedener Substanz und besonders so lange sie feucht ist; einmal aus Alkohol umkrystallisirt, hält sich die Säure weit besser.

Die Amidonaphtalinsäure färbt sich gegen 100° schwarz; sie schmilzt beim stärkeren Erhitzen und sublimirt in ungemein lockeren Gebilden aus dunkelbraunen, sehr feinen und in gewissen Richtungen lebhaft metallglänzenden Nädelchen; doch verkohlt ein grosser Theil der Substanz.

Von Solutionen der Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle, des Ammoniaks und Ammoniumcarbonats wird die Amidonaphtalinsäure mit intensiv blauer Farbe gelöst; das Blau erinnert an dasjenige der ammoniakalischen Lösungen von Cuprisalzen.

Die Verbindungen der Amidosäure mit den Erdalkalimetallen und schweren Metallen sind schwer löslich oder unlöslich. Um sie zu erhalten, bringt man in reine Natronlauge überschüssige Amidosäure und benutzt das Filtrat zu den Fällungen.

Bariumsalz $C_{10}H_4(NH_2)O_3)_2Ba$. — Gef. 26.73, ber. 26.71 pCt. Barium. — Dunkelviolettblauer, voluminöser Niederschlag, der sich in heissem Wasser mit blauer Farbe etwas löst.

Silbersalz $C_{10}H_4(NH_2)O_3Ag$. — Gef. 36.65, ber. 36.48 pCt. Silber. — Dunkelgraue, feinpulverige Fällung, welche trocken starken Metallglanz zeigt.

Bleisalze werden dunkelblau, Cuprisalze dunkel grünblau gefällt.

Säuren gegenüber verhält sich die Amidonaphtalinsäure wie eine schwache Base; so werden ihre Salzlösungen wohl durch Essigsäure, jedoch nicht durch überschüssige Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt, aber die blaue Farbe schlägt in's Rothbraune um.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Amidosäure beim Erwärmen farblos gelöst, d. h. wohl zweifellos in das Amidotrioxynaphtalin, $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}(OH)_3\\NH_2\end{matrix}\right.$, übergeführt.

Verdünnte Salpetersäure greift schon auf dem Wasserbade oxydirend ein und lässt reichlich Phtalsäure entstehen. Schmelzpunkt des Anhydrids 128°; Fluoresceïnreaction.

Die Umwandlung der Amidonaphtalinsäure in Oxysäure bot Schwierigkeiten. Sie war durch Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure, auch durch vorsichtiges Schmelzen mit Alkalien nicht herbeizuführen. Barytwasser veranlasst allerdings bei 170—180° im Rohr eine deutlich nachweisbare Ammoniakabspaltung, doch erfolgt die Reaction zu langsam; so wurde denn durch überschüssige Salzsäure nach selbst längerem Erhitzen bis auf wenig Rückstand Alles gelöst. Der durch Aufnahme in Lauge und Wiederfällen durch Säuren gereinigte Rückstand war stickstofffrei, löste sich sehr charakteristisch violettblau in Ammoniak auf und ist, wie spätere Erfahrungen bewiesen, Dioxynaphtochinon gewesen. Die sehr spärliche Ausbeute bei diesem Verfahren schliesst indessen eine eigentliche Darstellung wohl ganz aus.

Wird Amidonaphtalinsäure mit Barytwasser höher bez. auf 210 bis 220° erhitzt, so entsteht viel Ammoniak und zunächst wohl auch Dioxynaphtochinon, das jedoch unter solchen Verhältnissen in secundäre Produkte übergeht, welche sich in Lauge nicht mehr violettblau, sondern braunroth lösen.

Die Ueberführung der Amidonaphtalinsäure in

Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\(OH)_2\end{cases}$,

gelingt glatt bei Anwendung von Säuren.

Man erhitzt die Amidosäure mit verdünnter Salzsäure 1—1½ Stunden lang auf 170—180°. Das erkaltete Rohr enthält rothbraun-metallisch grün glänzende Flitter, welche im durchfallenden Licht hellrothgelb erscheinen; ausserdem waren haarfeine, braune Nädelchen, sonst dieselbe Substanz, entstanden. In der bloss röthlichen Mutterlauge befindet sich sehr viel Ammoniak resp. Salmiak. Die Krystalle werden, um allenfalls noch anhängende Amidosäure wegzunehmen, mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen; sie sind absolut frei von Stickstoff und wurden schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt.

Ihre Analyse führte zur Formel des Dioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_4$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	63.17	63.04	63.16
Wasserstoff	3.66	3.30	3.16.

Die Ausbeute an Dioxychinon ist nahezu die theoretische.

Offenbar entsteht dieser Chinonkörper nach der Gleichung:

$$C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\OH\\NH_2\end{cases} + H_2O + HCl = C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\(OH)_2\end{cases} + NH_4Cl.$$

Bei seiner Darstellung ist, da sich sonst secundäre Produkte bilden, nicht über 190 bis höchstens 200° zu erhitzen. Diese weitere Zersetzung war um 215—220° nach ein paar Stunden vollständig, dabei entstand eine dunkle, gesinterte Masse, welche sich in Lauge braunroth und nur zum Theil löste. Concentrirte Salzsäure beschleunigt die secundären sehr wahrscheinlich Condensationsvorgänge und lässt sie schon gegen 180° anfangen.

Die Umwandlung der Amidosäure durch Salzsäure scheint überhaupt nicht vor 150—160° einzutreten und ist also wenigstens die glatte Bildung des Dioxychinons in ziemlich enge Temperaturgrenzen gebannt.

Das Dioxynaphtochinon krystallisirt aus Weingeist in rothbraunen feinen Nädelchen, aus Eisessig in dunkelrothen Schüppchen, welche wie auch jene im Sonnenlicht lebhaft metallisch glänzen. Von Alkohol und Eisessig wird das Chinonderivat in der Hitze reichlich, in der Kälte bloss ziemlich spärlich aufgenommen, in Aether und Benzol ist es wenig löslich, auch löst es sich in vielem siedenden Wasser und wird beim Erkalten nahezu vollständig in feinen Nädelchen abge- Die Lösungen sind roth, bei starker Concentration braunroth gefärbt.

In Ammoniak und alkalischer Lauge löst sich frisch gefälltes Dioxynaphtochinon dunkelviolettblau auf. Die Lösungsfarbe gleicht derjenigen der höher methylirten Rosaniline, modificirt sich indessen für gelagerte Dioxysubstanz und zwar schon dann, wenn eine Aenderung sonst anders nicht wahrzunehmen ist. Derart sticht etwa die Solution in Ammoniak auffallend ins Rothe, oder aber die Lösung in Ammoniak und ebenso in wenig Natronlauge ist noch immer dunkelviolettblau, schlägt jedoch durch überschüssige Lauge sehr charakteristisch ins Blaue um u. s. w. Umsublimirte Substanz erlangte die ursprüngliche Lösungsfarbe wieder.

Wir erwähnen hier, dass das Spectrum des Dioxychinons in Natronlauge (Beleuchtung durch Magnesiumlicht) nahezu continuirlich ist, doch findet sich je im Grün und Anfang Indigo ein überwiegend heller Lichtstreifen. Ungefähr gleich beschaffen war auch das Spectrum der in Natronlauge gelösten Amidonaphtalinsäure.

Versetzt man die Salzlösungen des Dioxychinons mit überschüssiger Säure, so fällt es in braunen Flocken heraus. Der Niederschlag, selbst gut getrocknet, verändert sich beim längeren Aufbewahren an der Luft, wird dunkler und in den sonstigen Lösungsmitteln fast unlöslich. Krystallisirte Substanz ist viel beständiger. Die alkalischen Lösungen selbst schlagen allmälig aus dem Violettblauen ins Braune um, setzen später schwarzes Pulver ab und werden schliesslich farblos.

Mässig rasch erhitzt, sublimirt das Dioxynaphtochinon, indessen nicht ohne erhebliche Verkohlung, zu feinen, zinnoberrothen, in Büschel gestellten Nädelchen; sehr vorsichtiges Erhitzen liefert ausser verzweigten Nadeln gleich bez. dunkelbroncefarbene und lebhaft glänzende Spiesse; am schönsten ist das Sublimat auf noch ungeschmolzener Substanz.

Die Salze des Dioxynaphtochinons sind insgesammt dunkel gefärbt und, abgesehen von den Alkalimetallsalzen, wenig oder nicht löslich, woraus auch das Verfahren sie zu erhalten folgt.

Bariumsalz, $C_{10}H_4O_4Ba$. — Anhydrisch. Gef. 42.52 und 42.08, ber. 42.16 pCt. Barium. — Voluminöser, schwarzvioletter Niederschlag, trocken mit einem Stich ins Rothbraune.

Bleisalz, $C_{10}H_4O_4Pb$. — Gef. 52.52, ber. 52.41 pCt. Silber. — Schwerer, dunkelblauer Niederschlag.

Silbersalz, $C_{10}H_4O_4Ag_2$. — Gef. 53.58, ber. 53.46 pCt. Silber. — Graublaue Fällung, trocken mit lebhaftem, messingfarbenen Glanz.

In den Lösungen der Natriumverbindung erzeugen Thonerdesalze eine braunviolette in der Hitze etwas lösliche, Ferrisalze eine tiefblaue, Cuprisalze eine dunkel purpurfarbene Fällung.

Das Dioxynaphtochinon färbt leicht und lebhaft an, Thonerdebeizen violett, Eisenbeizen dunkelblau; die Färbung ist waschecht. Seide wird braunviolett tingirt und bekommt starken Metallglanz.

Da das Dioxynaphtochinon 2 Atome Phenolwasserstoff enthält, so musste auch ein

Diacetyl-Dioxynaphtochinon $C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ (OC_2H_3O)_2 \end{cases}$

zu erlangen sein.

Diese Substanz entsteht leicht, wenn man Dioxynaphtochinon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden lang auf etwa 160° erhitzt, dann wird Wasser zugesetzt und der entstandene braune Niederschlag aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält kleine, braune Schüppchen, welche sich in kalter Natronlauge nicht verändern, dagegen beim Erwärmen mit blauer Farbe, offenbar unter Rückbildung von Dioxynaphtochinon, gelöst werden.

Ihre Analyse ergab die erwarteten Werthe.

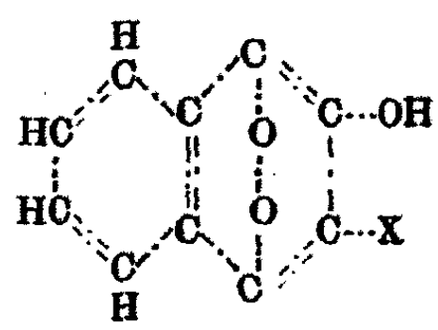
	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61.22	61.31
Wasserstoff	3.80	3.65.

Die Lösungen der Diacetyloverbindung spielen mehr ins Braune wie diejenigen des Dioxynaphtochinons selbst.

Durch Zinn und Salzsäure geht das Dioxynaphtochinon farblos in Lösung, indem eine leicht veränderliche Substanz, wohl zweifellos Tetroxynaphtalin, entsteht. Bei nur noch spärlich vorhandenem Ausgangsmaterial bez. dessen mühsamer Beschaffung, wegen der vielen Durchgangsprodukte, haben wir das Hydrirungsderivat vor der Hand nicht weiter untersucht.

Durch verdünnte heisse Salpetersäure wird das Dioxynaphtochinon leicht oxydirt und entsteht wie bei der Nitro- und Amidonaphtalinsäure so auch hier reichlich Phtalsäure, welche in der üblichen Weise sicher gestellt wurde.

Das Nitro-, Amido- und Dioxynaphtochinon enthalten somit wie auch die früher schon besprochene Bromoxyverbindung (und das Dibromnaphtochinon) alle Wasserstoffsubstituenten in derselben Abtheilung des Naphtalinmoleküls — einschliesslich gilt für sie, indem X nach einander für Br, NO_2, NH_2 und OH stehen soll, die collective Structurformel:



Unser Dioxynaphtochinon ist von dem schon lange bekannten und mit ihm isomeren Naphtazarin durch die Eigenschaften, namentlich

aber durch das Oxydationsergebniss unterschieden; Naphtazarin liefert keine Phtalsäure [1]).

Hiernach sind die Wasserstoffsubstituenten in sog. Naphtazarin auf beide Hälften seines Molekuls vertheilt und wird unter diesen Umständen sonst gehegtem Brauch conform sein, unsere Dioxysubstanz α- ihr Isomeres β-Dioxynaphtochinon zu nennen.

Die für sich bequemen Namen α- und β-Naphtazarin spielen im Nachklang von Alizarin (d. i. nach den heute vorliegenden Thatsachen zweifellos ein Ketonderivat) auf eine doch nicht vorhandene Gleichartigkeit an — und sind desshalb wohl besser nicht zu brauchen.

---

339. J. W. Clarke: Ueber einige Selenocyanate.

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1855 entdeckte und beschrieb Buckton die doppelten Schwefelcyanate des Platins [2]). Unter diesen ist das Kalisalz vielleicht das bestbekannte, theils wegen seiner Schönheit, theils wegen der Leichtigkeit mit welcher es erhalten werden kann. Kürzlich, nachdem man mich auf diese Verbindung aufmerksam gemacht hatte, kam mir der Gedanke, es könne von Interesse sein das entsprechende Selenocyanat zu bereiten. Ich übertrug daher diese Arbeit Hrn. W. L. Dudley, welcher einige Schwierigkeiten in der Ausführung fand.

Wenn man einer weingeistigen Lösung von Kaliumselenocyanat eine ähnliche Lösung von Platinchlorid zusetzt, bildet sich augenblicklich ein schwerer, röthlich-brauner Niederschlag. Beim Kochen wird derselbe dunkler und löst sich scheinbar zum Theil auf. Vom Filtrat scheiden sich Krystalle des neuen Salzes aus, vermischt mit einem röthlichen Salze von Selen; und diese, obwohl sie etwas leicht zersetzbar sind, können durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Die Krystalle sind gewöhnlich sehr klein, eigentlich nur Schuppen; doch schieden sie sich bei einer Gelegenheit als regelmässige, sechsseitige Tafeln, ein paar Millimeter im Durchmesser, aus. In reflectirtem Lichte sind sie fast schwarz, aber in durchgehendem dunkel granatroth. Specifisches Gewicht 3.377 bei 10.2°, 3.378 bei 12.5. Die Wägungen wurden in Benzol gemacht.

Bestimmungen des Platins und Kaliums ergaben folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
Kalium	8.57	8.61
Platin	21.64	21.73.

Es folgt also daraus, dass das neue Salz ohne Zweifel durch die Formel

[1]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 162, 384.
[2]) Chem. Society Quar. Journ. Vol. 7, p. 22.

$K_2Pt(CSeN)_6$ repräsentirt wird, und dass es dem Schwefelcyanat von Buckton streng analog ist.

Ein Versuch, Goldverbindungen, welche den von Cleve[1]) beschriebenen Schwefelcyanaten ähnlich sind, darzustellen, war nur zum Theil erfolgreich.

Wenn man eine weingeistige Lösung von Kaliumselenocyanat mit neutralem Goldchlorid vermischt, fällt ein rother Niederschlag aus, welcher zum grossen Theil aus reinem Selen besteht. Das zarte, orangegelbe Filtrat dieses Niederschlages setzt nach allmähliger Verdunstung eine krystallinische Kruste ab, welche bei näherer, mikroskopischer Untersuchung sich als hauptsächlich aus kleinen, dunkelrothen Prismen bestehend zeigt. Diese Krystalle sind so leicht zersetzbar, dass wir nur eine sehr kleine Quantität davon erhalten konnten, und diese in einem etwas unreinen Zustande. Sie ergaben 48.31 pCt. Gold, während das Salz $KAu(CSeN)_2$ nur 43.94 pCt. enthalten soll. Da das neue Salz nach einer Methode bereitet wurde, die der von Cleve zur Bereitung seines Schwefelcyanats angewandten durchaus ähnlich war, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass wir es mit dem entsprechenden, freies Gold enthaltenden Selenocyanat zu thun hatten. Wären wir im Stande gewesen über grössere Quantitäten Material zu verfügen, so hätten wir die Verbindung wahrscheinlich in reinerer Form darstellen können. Es ist uns nicht gelungen ein Selenocyanat zu gewinnen, welches dem Kaliumchromoschwefelcyanat $K_6Cr(CSN)_{12} . 8H_2O$ von Roesler ähnlich ist[2]). Wenn wässrige Lösungen von Chromalaun mit Kaliumselenocyanat gemischt werden, schlägt sich das Selen nieder und es scheint sich keine Spur einer Doppelsalzverbindung vorzufinden.

Ohio, U. S. A., University of Cincinnati, 4. Juni 1878.

---

340. M. W. Iles und Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfamide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner letzten Mittheilung[3]) macht Jacobsen die Annahme, wir hätten keine reine Sulfamintoluylsäure in den Händen gehabt. Die Annahme ist aber entschieden nicht richtig. Die Säure hatte im höchsten Grade die Eigenschaften einer reinen Verbindung. Sie krystallisirte in sehr langen, schönen Nadeln, die einen constanten Schmelzpunkt hatten, und bei wiederholten Umkrystallisationen ver-

[1]) Jahresbericht 1865, S. 295.
[2]) Journ. für pract. Chemie Bd. 102, S. 316.
[3]) Diese Berichte XI, 893.

änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Säure schmilzt bei 247.5 bis 248°, uncorrigirt, wie wir angegeben haben. Der corrigirte Schmelzpunkt ist aber 254.5—255° [1]). Jacobsen giebt ihn zu 254° an. Es kann also gar kein Zweifel über die Reinheit der Säure, wie wir sie immer zu unseren Versuchen angewandt haben, herrschen.

Die Oxysäure, die wir erhielten, war auch ohne Zweifel rein. Sie ist eine der schönsten Verbindungen. Sie krystallisirt in sehr langen, prachtvollen Nadeln, mit schönem Glanz. Wir haben neulich eine grössere Menge der Säure dargestellt, und bei einer genaueren Untersuchung fanden wir den Schmelzpunkt bei 170.5—171.5° (uncorr.), wie wir in unserer letzten Mittheilung über die Säure angegeben haben. Der corrigirte Schmelzpunkt ist 174—175°, also etwas höher als Tiemann und Schotten [2]) für ihre Orthohomoparaoxybenzoësäure gefunden haben. Die zwei Säuren sind aber identisch. Beide enthalten ½ Mol. Krystallwasser. Beide schmelzen bei ziemlich genau derselben Temperatur. Beide geben keine Färbung mit Eisenchlorid. Bei der ersten Darstellung der Oxysäure in kleiner Menge haben wir das Schmelzen länger fortgesetzt, als bei den späteren Darstellungen. Die Säure hatte auch dann die Eigenschaften einer reinen Verbindung, aber es hat sich vielleicht eine geringe Spur von der entsprechenden Oxyisophtalsäure gebildet, und die schwache Färbung, die durch Eisenchlorid bewirkt wurde, war vielleicht durch die Spur dieser zweibasischen Säure bedingt. Diese Erklärung ist keine unwahrscheinliche, denn man weiss, wie ungemein empfindlich solche Reactionen mit Eisenchlorid sind. Bei der Darstellung von grösseren Mengen der Oxytoluylsäure war das Produkt gleich rein, und gab dann keine Färbung mit Eisenchlorid. Wir sind jetzt im Besitz von einer ansehnlichen Menge der Säure, welche nicht die geringste Färbung mit Eisenchlorid zeigt, und diese Säure ist nur einmal krystallisirt worden.

Wenn man ein Gemisch der zwei Xylolsulfamide mit der Chromsäuremischung so lange oxydirt, bis das Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt, vollständig verschwunden ist, so bekommt man sehr leicht, wie wir früher behauptet haben, als einziges Produkt, die Sulfaminmetatoluylsäure vom Schmelzpunkt 247.5—248° (uncorrig.), (254.5—255° corrig.). Das Produkt lösten wir immer in kohlensaurem Natrium, und dampften die Lösung auf ein kleines Volum ein. Beim Erkalten krystallisirte etwas unverändertes Amid aus. Dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat verdünnt, und die Säure durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Sie wurde nun ein Paar Mal umkrystallisirt und war dann rein. Es versteht sich von selbst, dass wir uns von der Reinheit

[1]) Die kleine Portion der Säure, welche wir zuerst erhielten, war jedenfalls unrein. Bei allen späteren Darstellungen schmolz die Säure nach zwei oder drei Umkrystallisationen wie oben angegeben.

[2]) Diese Berichte XI, 767.

des Produktes überzeugt haben, ehe wir wagten, das Gemisch der Amide für die Oxydationsversuche zu benutzen.

Dass Jacobsen durch Oxydation des bei 95—96° schmelzenden Amids eine Säure erhalten hat, wollen wir natürlich nicht bestreiten; dass aber das Verhalten dieser Säure gegen die Chromsäuremischung wesentlich verschieden von dem Verhalten der von uns entdeckten Sulfamintoluylsäure sein muss, geht aus unseren Versuchen mit Gewissheit hervor. Dass ein Gemisch von isomeren Xyloleubstitutionsprodukten durch Oxydation eine Verbindung liefern kann, ist eine Thatsache, die von anderen Beobachtern ziemlich sicher festgestellt ist.

1) Nitroxylol, erhalten durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Xylol, liefert nach Beilstein und Kreusler[1]) eine Nitrotoluylsäure; und diese Nitrotoluylsäure wird durch Chromsäure nicht in eine zweibasische Säure übergeführt.

2) Chlorxylol, direct aus Xylol erhalten, liefert nach Vollrath[2]) eine Chlortoluylsäure.

3) Bromxylol, direct aus Xylol erhalten, liefert nach Fittig, Ahrens und Mattheides[3]) eine Bromtoluylsäure.

Sobald als möglich werden Versuche hier ausgeführt werden, um den Zusammenhang zwischen der Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 211°), der Chlortoluylsäure (Schmpkt. 203°), der Bromtoluylsäure (Schmpkt. 205—206°) und der Sulfaminmetatoluylsäure festzustellen. Es wird sich wahrscheinlich ergeben, dass alle diese Körper ähnlich constituirt sind.

Jacobsen bestreitet die Richtigkeit unserer Schlussfolgerung. Wir haben die Annahme gemacht, dass, weil das Amid eine CH_3-Gruppe in der Orthostellung, und eine zweite in der Parastellung gegen die Sulfamidgruppe enthält, das Produkt desshalb eine beständige einbasische Säure liefert. Es ist nicht nöthig, wieder auf die einzelnen bekannten Thatsachen, worauf dieser Schluss sich stützt, einzugehen. Alle Chemiker wissen, dass die Orthoverbindungen, so weit sie bis jetzt untersucht sind, sich gegen Chromsäure eigenthümlich verhalten, und einige Versuche scheinen zu zeigen, dass sie beständiger sind, als die isomeren Verbindungen der anderen Reihen.

Schliesslich wollen wir auf einen Fehler aufmerksam machen, den Jacobsen sowohl wie wir gemacht haben.

Die Säure, die durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure mit übermangansaurem Kalium gebildet wird, ist nicht, wie wir früher glaubten, und, wie Jacobsen angibt, Sulfaminisophtalsäure, sondern Sulfoisophtalsäure. Der Unterschied in den Molekulargewichten

[1]) Annalen der Chemie 144, 168.
[2]) Ebendaselbst 144, 266.
[3]) Ebendaselbst 147, 82.

dieser zwei Körper ist nur Eins. Daher konnten Metallbestimmungen in den Salzen nicht Aufschluss über die nähere Zusammensetzung der Säure geben. Die Analysen stimmen alle sehr gut für beide Formeln. Es zeigte sich aber, dass die Verbindungen keinen Stickstoff enthielten. Wir haben ferner einige Neutralisationsversuche mit dem saurem Kaliumsalz gemacht, welche zeigen, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Ein Bariumsalz wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Barium dargestellt, und viel mehr Barium darin gefunden, als für ein neutrales Salz einer Sulfaminisophtalsäure erforderlich ist. Die Analysen stimmen jedoch nicht gut mit der berechneten Menge für das neutrale Salz der dreibasischen Sulfoisophtalsäure. Der Schluss unseres Semesters verhindert augenblicklich die Fortsetzung der Untersuchung. Wir behalten uns aber das Studium der von uns bisher besprochenen Verhältnisse vor.

Baltimore, Ver. Staat., den 5. Juni 1878.

---

341. C. J. Mabery und H. B. Hill: Ueber die Dimethylharnsäure.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Methylharnsäure und einige Derivate derselben beschrieben[1]); das Studium der Dimethylharnsäure konnte, durch andere Arbeiten unterbrochen, erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen werden.

Wird trocknes, neutrales, harnsaures Blei mit überschüssigem Jodmethyl erhitzt, so bildet sich leicht die Dimethylharnsäure; allein unter diesen Umständen ist die Zersetzung des Bleisalzes nie vollständig, und das erhaltene Produkt ist ein Gemenge der Mono- und Dimethylverbindungen, die wir noch nicht von einander mit hinreichender Schärfe haben scheiden können. Wird das Jodmethyl in wenig mehr als theoretischer Menge angewandt und mit dem gleichen Gewichte Aether verdünnt, so geht die Zersetzung bei 165° rasch von Statten, und nach 15 bis 20 Stunden ist sie beendigt. Um die Bildung der Monoverbindung ganz zu verhindern, haben wir es vortheilhaft gefunden, ein etwas überschüssiges Kalihydrat enthaltendes Kalisalz zur Fällung des Bleisalzes anzuwenden. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse ergab in der bei 160° getrockneten Substanz:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_8N_4O_3$
C	42.72	42.60	—	42.85
H	4.34	4.44	—	4.08
N	—	—	28.21	28.57.

[1]) Diese Berichte IX, 870 und 1090.

Die Dimethylharnsäure bildet kleine, schiefe Prismen, die den optischen Eigenschaften nach einem der schiefen Systeme angehören. Die über Schwefelsäure im Vacuo getrocknete Substanz verlor beim Erhitzen auf 160° ein Molekül Wasser.

	Gefunden		Berechnet f. $C_7H_8N_4O_3 . H_2O$
H_2O	8.46	8.19	8.41.

Aus gesättigten Lösungen scheidet sich die Säure bei Temperaturen, die 100° nahe liegen, zuweilen in dicken, an beiden Enden zugespitzten Prismen aus, die wasserfrei zu sein scheinen. Ein solches Präparat, dem die wasserhaltigen Prismen noch beigemischt waren, verlor im Vacuo getrocknet beim Erhitzen auf 160° 2.65 pCt.

Die Säure schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Verkohlung und theilweiser Sublimation. Sie löst sich in etwa 200 Theilen kochenden und 800 Th. kalten Wassers, kaum in Alkohol, Aether und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, beim Verdünnen wieder auskrystallisirend.

Löst man die Säure in wenig heisser Kalilauge auf und setzt Alkohol zu, so fällt das Salz $K_2C_5(CH_3)_2N_4O_3 . 4H_2O$ in schönen, atlasglänzenden Nadeln nieder, die sehr leicht in Wasser löslich, in Alkohol nicht ganz unlöslich sind. Das im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 140°:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	20.57	20.92

Im wasserfreien Salze:

K	28.95	28.73

Ein ähnliches, in Alkohol weniger lösliches Salz $Na_2C_5(CH_3)_2N_4O_3 . 4\frac{1}{2}H_2O$ lässt sich mit Natronlauge erhalten:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	25.46	25.23

In der bei 140° getrockneten Substanz:

	Gefunden	Berechnet
Na	18.91	19.17

Wird die Säure in heissem Barytwasser aufgelöst, so scheidet sich beim Erkalten das Salz $BaC_5(CH_3)_2N_4O_3 . 3H_2O$ in platten, durchsichtigen Prismen aus, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.10	14.07

In dem bei 140° getrockneten Salze:

	Gefunden	Berechnet
Ba	41.86	41.59.

Das Salz $Ba[C_5H(CH_3)_2N_4O_3]_2 3H_2O$ wird durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt und Fällen mit Alkohol erhalten. Auf ähnliche Weise erhält man die Salze:

$NaC_5H(CH_3)_2N_4O_3 . 2H_2O$

$KC_5H(CH_3)_2N_4O_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$.

Durch diese Salze wird also die Dimethylharnsäure ganz bestimmt als eine zweibasische Säure charakterisirt.

Mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt die Dimethylharnsäure in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll nach der Gleichung:

$$C_5H_3(CH_3)_2N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2CH_3NH_2 + C_2H_5NO_2.$$

Nach mehrstündigem Erhitzen wurde das zur Trockne eingedampfte Reactionsprodukt mit Bleioxydhydrat im Dampfstrome destillirt, und das erhaltene salzsaure Methylamin durch absoluten Alkohol vom Chlorammonium möglichst befreit. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Platinsalz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	41.76	41.61.

Das aus dem Destillationsrückstande dargestellte Glycocollkupfer gab bei 130° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.22	7.85

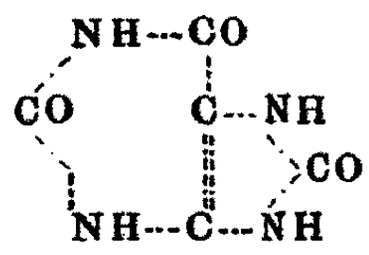
Die getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
CuO	37.54	37.55.

Um die obige Gleichung noch weiter controlliren zu können, haben wir den Chlorgehalt der gemischten salzsauren Salze bestimmt und denselben zu 57.07 pCt., statt der auf zwei Moleküle Methylamin und ein Molecül Ammoniak berechneten 56.50 pCt., gefunden.

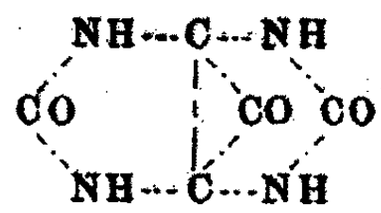
Die vorstehenden Thatsachen beweisen, dass die zwei in der Harnsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome mit zwei verschiedenen Stickstoffatomen direct verbunden sind. Werden diese zwei Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt, so können alsdann die zwei übrigbleibenden Wasserstoffatome gegen Metalle ausgetauscht werden.

Dieses Verhalten findet eine einfache Erklärung nur bei der Annahme, dass die Harnsäure viermal die Gruppe NH enthält. Dieser Forderung entsprechen nur zwei von den verschiedenen für die Harnsäure vorgeschlagenen Structurformeln, nämlich die von Medicus[1]) vorgeschlagene



und die von Fittig[2]) gegebene

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 175. 24.
[2]) Grundriss der org. Chem. Zehnte Aufl. S. 309.



Mit dem Studium der Oxydationsprodukte sind wir eben beschäftigt.

Cambridge, Harvard-College, 4. Juni 1878.

---

342. L. Barth und J. Schreder: Ueber Diphenole.

[Der kais. Akad. der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 4. April 1878.]
(Eingegangen am 25. Juni.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns[1]) eine Reaction beschrieben, bei welcher aus Phenol, unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis Salicylsäure, Oxybenzoësäure und hauptsächlich ein Körper von der Formel $C_{12}H_{10}O_2$, der Diphenol genannt wurde, entstand. Wir haben nun diesen letzteren Körper einer genaueren Untersuchung unterzogen, deren Resultate in Folgendem mitgetheilt seien.

Die Darstellung des Rohproduktes und die Trennung von den mitgebildeten Säuren geschah in der Weise, wie in der citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Rohdiphenol erstarrte nach längerer Zeit mehr oder weniger krystallinisch[2]).

Die weitere Verarbeitung war nun etwas abweichend von der früher angegebenen. Zunächst wurde die Masse im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei ging sie bei einem Drucke von beiläufig 150 mm grösstentheils zwischen 310—330° über. Der Rückstand, eine dunkel gefärbte, zähe Masse, etwa 5 Procente des Gesammt-Diphenols betragend, wurde einstweilen bei Seite gestellt. (A). Das Destillat wurde nach kurzer Zeit zu einer harten, krystallinischen Masse, welche schon mit freiem Auge wahrnehmbar zwei verschiedene Krystallformen zeigte, lange dünne Nadeln und Blättchen. Die früher angewendete Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde als nicht zum Ziele führend aufgegeben, dagegen erwies sich folgende Trennungsmethode als brauchbar.

Die Krystallmasse wurde in viel siedend heissem Wasser aufgenommen, worin sie unter vorherigem Schmelzen relativ nicht allzu-

---

[1]) Wien. Akad. Ber., II. Abth., 62, pag. 547.

[2]) In den Sitzungsberichten der k. Akademie l. c. wird in einer Anmerkung erwähnt, dass sich in dem damals beschriebenen Diphenol nach mehrwöchentlichen Stehen Krystallansätze zeigten, die von der Oberfläche ausgehend, sich gegen das Innere verbreiteten, und die Vermuthung ausgesprochen, dass der Körper mit der Zeit endlich ganz in den krystallinischen Zustand übergehen werde. Diese Anmerkung ist leider in den Annalen durch ein Versehen nicht mitgetheilt.

schwer löslich ist. Die Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass auch beim Abkühlen keine Trübung entsteht, wurde nun mit etwas Bleizucker versetzt, die entstandenen, dunkelbraunen Flocken entfernt, und das Filtrat dann mit Bleiessig ausgefällt. So erhielt man einen weissen, voluminösen Niederschlag, der ausgewaschen, mit viel Wasser angerührt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach dem Filtriren und Verjagen des Schwefelwasserstoffs entzog Aether der Lösung ein nach dem Verdampfen desselben erstarrendes Oel. Dieses wurde nun in heissem Wasser gelöst, und die beim Erkalten auf die Zimmertemperatur sich milchig trübende Flüssigkeit so lange geschüttelt, bis die fein vertheilten öligen Tröpfchen sich vereinigt und als zusammenhängende Schichte am Boden gesammelt hatten. Die darüber stehende, ziemlich klare Flüssigkeit wurde nun zur Trennung von Spuren suspendirter Oeltröpfchen durch ein nasses Filter filtrirt. Nach einigem Stehen schied sich dann aus dem Filtrate eine reichliche Krystallisation, vornehmlich an den Wänden der Krystallisationsgefässe haftend, ab. Die Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und neuerdings zur Auflösung der früher ausgeschiedenen öligen Parthie verwendet, und dieses Verfahren unter theilweiser Erneuerung des Wassers so lange fortgesetzt, bis sich schlieslich keine Krystalle mehr abschieden. Das übrigbleibende Oel war im Verlaufe der Operationen braun geworden und wurde nun neuerdings einer Bleibehandlung etc., unterworfen. Der erhaltene, lichtgelbe Aetherrückstand erstarrte nach einiger Zeit wieder vollständig krystallinisch. Er wurde einer neuerlichen Auskochung mit siedendem Wasser unterzogen und lieferte eine weitere Menge von Krystallen. Dasselbe Verfahren konnte noch mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt werden, und es scheint, dass durch die Bleibehandlung eine geringe Menge eines die Krystallisation hindernden Körpers weggeschafft wird. Wir müssen noch bemerken, dass die von dem Bleiniederschlage ablaufende Flüssigkeit nur Spuren von organischer Substanz enthält.

Die so aus der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle zeigen nun auf das Deutlichste zweierlei Formen. Es ist uns nicht gelungen, durch verschiedene Lösungs- oder Fällungsmittel eine auch nur annähernd brauchbare Trennung zu bewerkstelligen. Wir mussten uns daher auf die fractionirte Krystallisation beschränken, und zwar erwies sich auch hier das Wasser als das beste Trennungsmittel. Ein sehr mühseliges und oft wiederholtes Umkrystallisiren und Abschlämmen führte wenigstens theilweise zum Ziele. Wir erhielten so von dem in Nadeln krystallisirenden Körper eine einigermaassen beträchtliche Quantität, von dem in Blättchen krystallisirenden nur so viel um seine chemische Charakteristik geben zu können. Die Hauptmasse des Produktes blieb immer ein Gemisch der beiden Körper, das der weiteren

Trennung spottete. Demgemäss können wir einstweilen auch nicht so ausführliche Angaben über beide Substanzen machen, als wir wohl gewünscht hätten.

Der weitaus in vorwiegender Menge vorhandene Körper krystallisirt in langen, feinen, platten Nadeln, die eine Länge von oft mehr als 2 Cm. besitzen. Obwohl in Wasser leichter löslich als der zweite Körper, krystallisirt er doch eben wegen seiner überwiegenden Menge zuerst heraus, und ist noch von diesem zweiten nicht getrennt, so bedecken sich seine Nadeln bald nach dem Erscheinen mit Schuppen und Körnchen des letzteren und erhalten dadurch eine rauhe Oberfläche. Ist er schon ziemlich rein, so trübt sich seine wässerige Lösung zuerst milchig, dann beobachtet man plötzlich das Erscheinen feiner Spiesse in der Flüssigkeit. Mit der Vermehrung derselben klärt sich dieselbe, bis endlich die Krystallisation mit einer fast quantitativen Ausscheidung beendet ist.

Der zweite Körper ist, wie erwähnt, in viel geringerer Menge vorhanden, in Wasser für sich schwerer löslich als der erste und krystallisirt in kleinen, flimmerden Blättchen. Beide Substanzen besitzen die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ und sind also isomere Diphenole. Da sie von den bis jetzt beschriebenen sich durch ihre Eigenschaften wesentlich unterscheiden, so bezeichnen wir den in Nadeln krystallisirenden mit α-Diphenol und den in Blättchen krystallirenden mit β-Diphenol.

α-Diphenol. Seine Krystallform und seine Löslichkeit in Wasser wurde schon angeführt. Es löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol etc. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Farbenreaction, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron tritt Entfärbung ein. Beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der jedoch nicht aus Eisenoxyd besteht. In Wasser schmilzt es schon unter 100°, für sich erhitztzt aber ganz scharf bei 123°. Es krystallisirt wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C	77.42	77.51
H	5.37	5.48.

Zur Bestätigung der Formel wurde die Dampfdichte des Körpers nach der Methode von V. Meyer im Schwefeldampfe ausgeführt.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
D	6.44	6.40

Bei der Destillation über Zinkstaub liefert der Körper eine besonders reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Proc.). Das Diphenyl wurde an allen äusseren Eigenschaften, Krystallform, Geruch und Schmelzpunkt, der genau bei 70.5° lag, erkannt.

Mit Kalhydrat und Jodmethyl und mit etwas Methylalkohol in Röhren eingeschlossen und auf 130° einige Stunden lang erhitzt, lieferte er das bereits in der früheren Abhandlung erwähnte, flüssige Dianisol.

Sulfosäure. Erwärmt man α-Diphenol mit wenig mehr englischer Schwefelsäure als die Gleichung

$$C_{12}H_{10}O_2 + 2H_2SO_4 = C_{12}H_8(HSO_3)O_2 + 2H_2O$$

verlangt, in der Platinschale bis eben Dämpfe von H_2SO_4 aufzutreten beginnen, und sich die Masse röthbraun färbt, so erstarrt dieselbe nach dem Abkühlen körnig-krystallinisch. Sie löst sich dann sehr leicht schon in kaltem Wasser. Eine Trennung der geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure durch Behandlung mit kohlensaurem Blei oder Barium lässt sich in der gewöhnlichen Weise nicht ausführen, weil die gebildete Sulfosäure mit beiden Metallen fast unlösliche Salze erzeugt. Es empfiehlt sich daher, den geringen Ueberschuss der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit berechneten Mengen von Bleicarbonat abzusättigen, das Filtrat von Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Filtriren von Schwefelblei zur Syrupconsistenz zu concentriren. Im Exsiccator erstarrt dann dasselbe zu einer lichtgrau gefärbten Krystallmasse. Die Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Bei 110° zersetzt sich dieselbe unter Braunfärbung in eine firnissartige, äusserst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei 100° statt. Zur Analyse wurde die im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknete Säure verwendet.

	Berechnet für $C_{12}H_8(HSO_3)_2O_2$	Gefunden
C	41.61	41.45
H	2.89	3.37
S	18.49	17.85

Die Verbindung ist demgemäss als eine Disulfosäure anzusprechen.

Natriumsalz. Durch genaues Sättigen der Sulfosäure mit kohlensaurem Natron erhalten, scheidet sich in Form feiner, sternförmig gruppirter Nadeln aus. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 200° verliert.

	$C_{12}H_8Na_2S_2O_8$	Gefunden	
Na	11.79	11.50	11.21

	$C_{12}H_8Na_2S_2O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	8.45	8.07

Natriumbestimmungen, die aus Krystallisationen der Mutterlauge erhalten waren, ergaben einen etwas kleineren Natriumgehalt. Dieselbe Beobachtung der Verminderung des Gehaltes an Basis wurde auch bei anderen Salzen gemacht, und es deutet dies darauf hin, dass

sich beim Concentriren der wässerigen Lösung der Salze schon ein Theil der Sulfogruppe abspaltet.

Das Kaliumsalz krystallisirt ebenfalls in Nadeln mit einem Moleküle H_2O.

Bariumsalz. Erhalten durch Fällen des Kalium- oder Natriumsalzes mit Chlorbarium, als krystallinischer Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ba	28.48	28.83

Das Krystallwasser konnte nicht genau bestimmt werden.

Dibrenzcatechin. Erhitzt man das Kaliumsalz der vorbeschriebenen Disulfosäure mit überschüssigem Aetzkali, so wird nach einiger Zeit die Schmelze gelb und entwickelt beim Ansäuern reichlich schweflige Säure. Aether entzieht dann der Schmelze das gebildete Produkt, das nach dem Verjagen des Aethers in Wasser aufgenommen und im Vacuum zur Krystallisation gebracht wurde. Man erhält so eine bräunliche Krystallmasse, die aus feinen, verfilzten Nädelchen besteht, aber geringe Mengen eines die Krystallation hindernden Körpers enthalten muss, da sie nicht ganz fest wird. Die Substanz ist ungemein luftempfindlich und zersetzlich, und alle Versuche, sie vollkommen rein und farblos für die Analyse herzustellen, scheiterten. Es waren daher von letzterer auch nur annähernde Zahlen zu erwarten.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$	Gefunden
C	66.06	67.68
H	4.59	4.79

Nur durch Sublimation im Wasserstoffstrom liess sich ein kleiner Theil des Körpers als farbloser, krystallinischer Anflug gewinnen, die Hauptmasse wird aber auch hierbei zersetzt und hinterbleibt als schwarzbraun gefärbter Syrup. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 84°. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkelblau, bei weiterem Zusatz violett, und endlich roth wird. Diese Reaction ist genau dieselbe, welche Brenzcatechin zeigt, nur ist die erste Grünfärbung heller. Wir haben deshalb für die Substanz den Namen Dibrenzcatechin gewählt, um an ihre Formel und die analogen Farbenerscheinungen zu erinnern. Das nicht sublimirte Produkt, wie es zur Analyse verwendet wurde, zeigte dieselben Färbungen mit Eisenchlorid und Sodalösung, nur hatte das Grün einen Stich ins Bräunliche. Die Reaction ist äusserst empfindlich, und verschwindende Spuren können dieselbe noch hervorrufen, namentlich intensiv sind die blauen und violetten Nuancen.

β-Diphenol. In reinem Zustande stellt es kleine, flimmernde Blättchen dar. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich ohne darin früher zu schmelzen wie das α-Diphenol. Die wässerige Lösung

giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich ganz gleich dem α-Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte es ebenfalls reichlich Diphenyl, dass an seinen Eigenschaften und Schmelzpunkt sicher erkannt wurde. Es schmilzt bei 190°, ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C	77.42	77.42
H	5.37	5.53.

Die Dampfdichte, in Schwefeldampf ausgeführt, ergab die Dichte 6.39 statt der berechneten 6.44.

Auf gleiche Weise wie beim α-Diphenol wurde auch aus dem β-Diphenol ein Dianisol dargestellt. Dasselbe erstarrte nach dem Destilliren in kurzer Zeit krystallinisch. Unter dem Mikroskope waren deutlich Oktaëder zu erkennen. Der Siedepunkt konnte, weil zum Versuche zu geringe Mengen von Substanz verwendet wurden, nicht bestimmt werden. Dasselbe wurde vornehmlich deshalb dargestellt, um die Bildung des in der früheren Abhandlung erwähnten krystallisirten Dianisols zu erklären, was hiermit auf befriedigende Weise geschehen ist.

Da das β-Diphenol, wie schon angeführt wurde, in viel geringerer Menge als die α-Verbindung gebildet wird, und die vollkommene Reindarstellung desselben viel schwieriger ist, so fehlte es uns an Material, um daraus weitere Derivate in genügender Menge zu gewinnen.

Beide Diphenole erzeugen, wie uns qualitative Versuche gelehrt haben, eine Anzahl interessanter Abkömmlinge, die aber erst dann einem genauen Studium unterzogen werden können, wenn eine zweckmässige Trennungsmethode dieser Isomeren gefunden werden wird.

Der Eingangs mit (A) bezeichnete Rückstand wurde nach Entfernung des Thermometers für sich destillirt, und nach dem Auskühlen als dunkelgelbe colophoniumartige Masse erhalten, während in der Retorte etwas Kohle zurückblieb. Durch wiederholtes Auskochen des Destillats mit Wasser wurden noch gewisse Mengen der beschriebenen Diphenole und zwar vornehmlich β-Diphenol erhalten. Der auf diese Art erschöpfte Rückstand, dunkelbraun von Farbe, schien in dieser Form nicht tauglich zur weiteren Untersuchung. Er wurde deshalb mit Zinkstaub gemengt und im Wasserstoffstrome destillirt, um zu erfahren, ob er noch Diphenol oder vielleicht ein höher condensirtes Produkt enthalte. Es war nämlich zu erwarten, dass die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe sich leichter würden von einander trennen lassen. Das Reactionsprodukt stellt eine gelblichbraune, halbfeste Masse dar, die deutlich nach Diphenyl riecht. —

Durch wochenlanges Erwärmen im Wasserbade unter Darüberleiten von trockenem Wasserstoff konnte daraus eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenyl gewonnen werden, das in den bekannten irisirenden Blättchen absublimirte. Der Rückstand war dunkel gefärbt und lieferte, für sich destillirt, wobei er bei ausnehmend hoher Temperatur überging, ein gelbliches Oel, dass sofort nach dem Auskühlen krystallinisch erstarrte, aber etwas weich blieb. In starkem Alkohol löst sich der Körper beim Kochen fast ganz und das Filtrat erfüllt sich bald mit weissen, krystallinischen Flocken, die nach dem Erkalten gesammelt und umkrystallisirt wurden. Sie stellen nach dem Trocknen ein weisses, lockeres Pulver dar, das unter dem Mikroskope Blättchen zeigt, die häufig aneinander gereiht und sternförmig gruppirt waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 206°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}$
C	93.54	93.91
H	5.76	6.08.

Die Dampfdichte im Schwefeldampfe nach V. Meyer ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}$
D	7.70	7.94.

Demnach ist der Körper unzweifelhaft ein Diphenylbenzol und zwar, nach seinem Schmelzpunkte zu schliessen, das sogenannte Paradiphenylbenzol, welches von G. Schulz[1]) als Nebenprodukt bei der Diphenyldarstellung aus Benzol erhalten wurde.

Die vom genannten Kohlenwasserstoffe getrennte alkoholische Lösung gab beim Concentriren noch etwas Diphenylbenzol, gemischt mit harzigen, gelben Flocken und durch Filtration von diesen getrennt, nach vollständigem Verjagen des Alkohols einen zähflüssigen Syrup, der noch Kohlenwasserstoff enthielt, aber nach einer damit vorgenommenen Analyse auch sauerstoffhaltig war, und daher der Reduction zum Theile entgangen war. Zu weiteren Versuchen reichte seine Menge nicht aus.

Es ist nun allerdings möglich, dass das Diphenylbenzol ein secundäres, aus Diphenyl entstandenes Produkt ist, aber mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Muttersubstanz scheint es wahrscheinlich, dass dasselbe aus einem höher condensirten Phenole (Triphenol) durch Reduction gebildet wurde.

Nach der im Vorstehenden mitgetheilten Charakterisirung der beiden Diphenole sind nun von den zahlreichen möglichen Isomeren vier bekannt[2]): 1) Das von Griess aus Tetrazodiphenyl, später

[1]) Ann. Chem. 174, 201.

[2]) Griess, Jahresber. 1864, S. 435, Lincke, J. pr. Chem. (2) 8, S. 43, Engelhardt und Latschinoff, Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 259; Döbner; diese Ber. IX, S. 129.

von Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene, 2) das von Engelhardt und Latschinoff aus Diphenyldisulfosäure dargestellte, dann von Döbner genauer untersuchte und endlich 3) und 4) die von uns beschriebenen. Die Substanzen unterscheiden sich scharf durch ihre Schmelzpunkte: 1) schmilzt bei 156 — 158°, 2) bei 269 — 270°, 3) bei 123°, 4) bei 190°.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das erste nicht reducirt, die anderen drei geben fast quantitativ Diphenyl. Die Färbungen durch Eisenchlorid, sowie das Verhalten gegen Bleizucker und Bleiessig sind für die erstgenannten nicht mitgetheilt. Was die Constitution betrifft, so kommt dem Diphenol von Griess und Linke wohl sicher die Parastellung zu, es kann daher als Paradiphenol bezeichnet werden. Der Körper von Engelhardt und Latschinoff und Döbner enthält nach den Untersuchungen des Letzteren die beiden Hydroxyle in einem Benzolkerne. Für diesen scheint der Name Diphenol, der zuerst von dem Einen von uns gebraucht wurde, nicht passend, insofern er ausdrücken soll, dass zwei Phenolmoleküle unter Verlust von H_2 sich zu einem Molekül vereinigt haben.

α- und β-Diphenol könnten vielleicht als Ortho- respective Meta-Diphenol bezeichnet werden, insofern durch die bei ihrer Entstehung gleichzeitig mitgebildeten Säuren (Salicylsäure in überwiegender, Oxybenzoësäure in geringerer Menge, während Paraoxybenzoësäure nie beobachtet wurde) ein Anhaltspunkt für die Stellung der Hydroxyle gegenüber der Verbindungsstelle gewonnen werden kann; wonach das in bei weitem grösserer Quantität auftretende α-Diphenol als Ortho-, das andere als Metaverbindung erschiene [1]). Freilich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch ein Ortho-Metadiphenol entsteht. Diese Auffassung der drei eigentlichen Diphenole ist allerdings abhängig von der Annahme der Erklärung ihrer Bildungsweise. Es lässt sich nicht läugnen, dass der Mechanismus der Reaction in allen drei Fällen viele Aehnlichkeiten zeigt, indem beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat die Auslösung von Wasserstoff an der Ortho- und Metastelle, beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure die Auslösung von HSO_3 an der Parastelle erfolgt, und in allen Fällen dann zwei solche Phenolreste sich mit einander zu Diphenolen vereinigen. Diese von dem Einen von uns gegebene Erklärung hat auch Lincke (l. c.) fast wörtlich acceptirt.

Wien, I. Chem. Universitäts-Laboratorium.

[1]) In der früheren Abhandlung wurde nach den damaligen Anschauungen Ortho statt Meta und umgekehrt gebraucht.

343. Josef Schreder: Ueber eine Fluorescein-Carbonsäure.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 14. Mai 1878.]
(Eingegangen am 25. Juni.)

Die schöne Methode von Baeyer: Condensationsprodukte aus Phtalsäure und Phenolen zu erzeugen, ist wesentlich bedingt durch die Fähigkeit der Phtalsäure, ein Anhydrid zu bilden, und dieses letztere nachher in Wechselwirkung mit Hydroxylbenzolen treten zu lassen. Es war von vornehcrein anzunehmen, dass Säuren mit benachbarten Carboxylen sich ähnlich verhalten werden, und in der That hat sich dies bei der Oxyphtalsäure und Pyromellithsäure bewährt, ohne dass im ersten Falle die Oxygruppe die Reaction beeinträchtigt hätte. Es war nun interessant zu erfahren, ob Trimellithsäure, welche nach den Untersuchungen von G. Krinos[1]) die schon längst vermuthete Stellung 1, 2, 3 besitzt, sich analog verhalten werde.

Ich habe zu diesem Zwecke eine Quantität von Trimellithsäure, die ich von einer früheren Versuchsreihe her noch besass, und die nach der von mir gefundenen Methode[2]) aus Colophonium dargestellt war, mit Recorcin bei 200° zusammengeschmolzen und daraus in der That eine dem Fluorescein sehr ähnliche Substanz erhalten, die sich nur durch das Plus einer Carboxylgruppe von demselben unterscheidet, washalb ich dieselbe auch mit Fluorescein-Carbonsäure benennen will.

Durch wiederholte Destillation der Trimellithsäure wurde das von Baeyer[3]) beschriebene Anhydrid erhalten, und dieses im Paraffinbade und im Wasserstoffstrome mit der berechneten Menge Resorcin 2 bis 3 Stunden auf 200° erhitzt. Das Produkt der Reaction stellte eine trockene, rothbraune Masse von muscheligemBruche dar. Um sie von etwa noch vorhandenem Anhydrid oder Resorcin zu befreien, wurde dieselbe fein gepulvert, wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann zur weiteren Reinigung in Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, aufgenommen und nun zunächst durch partielle Fällung mit Wasser eine geringe Menge eines theerartigen Nebenproduktes entfernt. Die von diesem durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade von dem grössten Theile des Alkohols befreit und nun mit Wasser das neue Produkt vollständig ausgefällt. Getrocknet, stellt dasselbe ein lichtockergelbes, amorphes Pulver dar. Bei 150° getrocknet, gab es, analysirt, folgende Zahlen:

	Berechnet f. $C_{21}H_{12}O_7$	Gefunden	
C	67.00	67.27	67.15
H	3.19	3.07	3.24

[1]) Diese Berichte X, 1491.
[2]) Ann. Chem. 172, p. 97.
[3]) Ann. Chem. 166, p. 325.

Es ist daher diese Substanz nichts anderes als ein carboxylirtes Fluoresceïn:

$$C_6H_3 \begin{cases} CO\cdots C_6H_3 \begin{cases} OH \\ O \\ OH \end{cases} \\ CO\cdots C_6H_3 \\ COOH \end{cases}$$

Der neue Körper ist in siedendem Wasser und Eisessig sehr schwer, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Zur Controle der Formel wurde das Barium und Calciumsalz dargestellt. Ich hatte zunächst die Absicht, durch Kochen mittels der kohlensauren Salze dieser Basen nur den Wasserstoff des Carboxyls durch Metall zu ersetzen, fand aber durch analytische Bestimmungen, dass auch statt der beiden Hydroxylwasserstoffe Metall eingetreten war.

Bariumsalz. Durch längeres Kochen der Fluoresceïn-Carbonsäure mit überschüssigem kohlensauren Barium wurde eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die auch bei starkem Einengen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Zum Behufe der Reinigung wurde die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol gefällt und das Bariumsalz in Form eines schön orangerothen, amorphen Pulvers erhalten, das nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 200° der Analyse unterworfen wurde. Ich erhielt folgende Zahlen:

	Berechnet f. $C_{21}H_9ba_3O_7$ [1])	Gefunden	
Ba	35.52	34.89	35.47.

Calciumsalz. Dasselbe wurde wie das Bariumsalz erhalten und stellt ebenfalls ein braunrothes, amarphes Pulver dar, das bei 280° getrocknet und analysirt folgende Zahlen gab:

	Berechnet f. $C_{21}H_9ca_3O_7$ [2])	Gefunden	
Ca	13.85	13.26	13.61.

Beide Salze sind in Wasser ungemein löslich und werden durch Eindampfen der Lösung als kantharidengrün schildernde, amorphe Massen erhalten.

Dieses merkwürdige Verhalten der beiden Hydroxylwasserstoffe bestimmte mich auch, das Baeyer'sche Fluoresceïn nach dieser Richtung zu untersuchen. Baeyer hat in seiner ausführlichen Abhandlung [3]) die Verbindungen des Fluoresceïns mit alkalischen Erden nur nebenher erwähnt, indem er anführt, dass sich dasselbe in Kalk und Barytwasser mit rother Farbe auflöse. Das Fluoresceïn zerlegt aber, wie ich gefunden habe, die kohlensauren Salze des Bariums und Calciums und liefert Verbindungen, in welchen beide Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind. Ich will hier besonders hervorheben,

[1]) Ba = 68.5.
[2]) Ca = 20.
[3]) Ann. Chem. 183, p. 1.

obwohl es sonderbar erscheint, dass das Fluoresceïn trotzdem es keine Carboxylgruppe enthält, entschieden leichter diese salzartigen Verbindungen liefert als der neue Körper. Weil dieselben noch nicht dargestellt sind, so führe ich hier ihre Eigenschaften und Analysen kurz an.

Bariumsalz. Wie die Bariumverbindung der Fluoresceïn-Carbonsäure dargestellt, wurde es nach dem Fällen mit Alkohol als carmoisinrothes Pulver erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in schönen, drusenförmig vereinigten, blätterigen Krystallen erhalten wurde.

Zur Analyse wurden dieselben bei 180° getrocknet:

	Berechnet f. $C_{20}H_{10}BaO_5$	Gefunden	
Ba	29.33	29.09	29.44.

Die Krystalle enthalten 9 Mol. Krystallwasser. Die Formel:

$$C_{20}H_{10}BaO_5 + 9H_2O$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	25.75	25.79.

Calciumsalz. Fluoresceïn längere Zeit mit fein geschlämmtem kohlensauren Calcium gekocht, löst sich mit rother Farbe. Die Lösung vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und am Wasserbade eingeengt, schied das Calciumsalz des Fluoresceïns in Form feiner Nädelchen aus, die sich an den Wandungen des Concentrationsgefässes anlegten. Dieselben sind, einmal herausgefallen, ziemlich schwer löslich. Die Krystalle sind von rothbrauner Farbe mit grünem Reflex. Zur Analyse wurde das Salz bei 280° getrocknet.

	Berechnet f. $C_{20}H_{10}CaO_5$	Gefunden
Ca	10.81	10.61.

Die Krystalle enthalten 4 Mol. Krystallwasser. Die Formel:

$$C_{20}H_{10}CaO_5 + 4H_2O$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	16.29	16.02.

Diese Versuche wurden sowohl mit käuflichem Fluoresceïn als auch mit einem Präparate, das nach Baeyers Vorschrift aus Phtalsäure und Resorcin von mir dargestellt worden war, ausgeführt.

Von der Fluoresceïn-Carbonsäure habe ich noch zur weiteren Bestätigung der Formel, und um seine Analogie mit dem Baeyer'schen Körper vollständig zu constatiren, das Acetylprodukt und das Di- und Tetrabromprodukt dargestellt.

Acetylprodukt. Fluoresceïn-Carbonsäure wurde mit der 5fachen Menge Essigsäure-Anhydrid 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reactionsprodukt mit Alkohol versetzt und etwa

12 Stunden sich selbst überlassen. Dabei hatten sich an den Wänden der Schale braune, ölige Tropfen ausgeschieden, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. Dieselbe wurde dann mit Wasser versetzt, und das Acetylprodukt in Form von hellgelben Flocken herausgefällt. Bei 120° getrocknet, erhielt ich folgende Zahlen:

	Berechnet f. $C_{25}H_{16}O_9$	Gefunden
C	65.21	65.41
H	3.47	3.60.

Ein Salz des Acetylproduktes darzustellen misslang, da sogleich Fluoresceïn-Carbonsäure regenerirt wurde.

Dibromfluoresceïn-Carbonsäure. In der 5-fachen Menge Eisessig vertheilte Fluoresceïn-Carbonsäure wurde mit der berechneten Menge Brom versetzt. Ohne Temperaturerhöhung löst sich dieselbe augenblicklich zu einer braunrothen Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, auf der Bunsen'schen Wasserpumpe von der Mutterlauge getrennt, wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt und in Form schöner, ziegelrother Nadeln erhalten, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Zur Analyse wurden dieselben bei 120° getrocknet.

	Berechnet f. $C_{21}H_{10}Br_2O_7$	Gefunden
Br	29.96	29.35.

Tetrabromfluoresceïn-Carbonsäure. Die Darstellung derselben ist analog der des Dibromproduktes, nur dass die doppelte Menge von Brom in Anwendung kam. Es wurde so eine dunkelrothbraune Flüssigkeit erhalten, die selbst nach dem Einengen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Bromprodukt wurde nun mit Wasser herausgefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und abermals in Eisessig, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgenommen. Nochmals mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet, stellt dasselbe ein dunkelorangerothes, amorphes Pulver dar, das mit Alkalien Farbenerscheinungen zeigt, die von jenen des Eosins nicht zu unterscheiden sind.

Zur Analyse wurde dasselbe bei 120° getrocknet:

	Berechnet f. $C_{21}H_8Br_4O_7$	Gefunden
Br	46.24	46.13.

Kaliumsalz. Ueberschüssige Tetrabromfluoresceïn-Carbonsäure wurde mit Kalilauge behandelt, eingeengt und die concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt, wobei das Kaliumsalz in Form von kantharindenartig glänzenden Nädelchen erhalten wurde. Es ist im Aeussern dem Eosinkalium zum Verwechseln ähnlich und färbt wie dieses die Zeuge echt. Zur Analyse wurde dasselbe bei 150° getrocknet.

	Berechnet f. $C_{21}H_5Br_4K_3O_7$	Gefunden	
K	14.54	14.76	14.84.

Reduction der Fluoresceïn-Carbonsäure mit Natriumamalgam. Der Versuch wurde ausgeführt, um auch in diesem Falle die Analogie mit dem Baeyer'schen Fluoresceïn nachzuweisen. Bekanntlich hat Baeyer dieses Reductionsprodukt bis jetzt nicht rein darstellen können. Ebenso gelang es auch mir nicht, dasselbe in einer zur Analyse tauglichen Form zu erhalten. Nach etwa einstündigem Kochen am Rückflusskühler entfärbt sich die dunkelblutrothe Flüssigkeit vollständig. Mit Schwefelsäure abgesättigt und mit Aether ausgeschüttelt, erhielt ich eine lichtgelb gefärbte, firnissartig erstarrende Masse, die in Alkohol leicht löslich ist, und mit Alkalien zusammen gebracht, sich sogleich oxydirte und die ursprüngliche Substanz regenerirte. Dieselbe Oxydation findet auch schon zum Theile beim Eindampfen der Lösung am Wasserbade statt.

Wien, Laborat. des Prof. v. Barth.

344. G. Ciamician: Ueber die Reductions-Produkte des Elemiharzes durch Zinkstaub.

[Aus dem 77. Bd. II. Abth. d. Sitzb. d. Wiener Akad., im Auszuge mitgeth. v. Verf.]
(Eingegangen am 25. Juni.)

Als Fortsetzung meiner vorjährigen Untersuchungen [1]), und um zu erfahren, ob die verschiedenen Terpenharze bei der Reduction mit Zinkstaub gleiche oder wenigstens ähnliche Produkte liefern [2]), habe ich das Elemiharz dieser Reaction unterworfen. Meine Wahl fiel auf dieses Harz; weil dasselbe auf leichte Weise in vollkommen reinem, krystallisirtem Zustande erhalten werden kann.

Käufliches Elemiharz wurde durch Ausziehen mit kaltem Alkohol vom nicht krystallisirbaren Antheil befreit, der schwerlösliche Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dadurch in schönen, sehr langen, wavellitartig gruppirten Nadeln erhalten.

Die weiteren Operationen sind dieselben wie jene, die bei der Destillation der Abietinsäure beschrieben wurden, und die Reductionsprodukte des Elemiharzes stimmen auch zum grossen Theile mit jenen der Abietinsäure überein, ein Umstand, der das Wiedererkennen dieser Substanzen sehr erleichterte.

---

[1]) Sitzber. d. Wiener Akademie Bd. 76, II. Abth. — Diese Berichte XI, 269.

[2]) Ich habe in meiner früheren Abhandlung (l. c.) erwähnt, dass Bruylants bei der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk nur Substanzen der Fettreihe erhalten habe; im fünften Hefte der Berichte dieses Jahres pag. 477, bemerkt Hr. Bruylants, dass er in einer zweiten Abhandlung (Bull. de l'acad. de Belgique, 2. Série, tome 61 et tome 62) auch der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Erwähnung gethan habe. Da diese Bulletins mir nicht zugänglich waren und auch in keinem Jahresberichte diese Beobachtung angegeben wurde, so erklärt sich mein Citat sehr einfach.

Ich erhielt aus 800 g krystallisirtem Harz 300 ccm eines braunen Oeles, welches etwas leichter als Wasser war. Dasselbe wurde nun mit gespannten Wasserdämpfen destillirt und so in einen flüchtigen Theil (A) und in eine theerartige Fraction (B) geschieden.

A. — Das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel wurde mit Natrium längere Zeit gekocht und dann fractionirt. Dasselbe beginnt bei 110° zu sieden, und der Siedepunkt steigt bis über 200°. Aus den vielen Anfangs getrennt aufgefangenen Fractionen liessen sich durch oft wiederholtes Destilliren zwei Partien von einander sondern, von denen die eine constant bei 111°, die andere bei 158—160° siedete, während die dazwischen liegenden sich als Gemenge dieser beiden erwiesen.

Die über 200° siedenden Fractionen wurden mit den aus dem Theer erhaltenen Oelen vereinigt.

Das bei 111° siedende farblose Oel konnte bald als Toluol erkannt werden.

Eine davon gemachte Analyse ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_8
C	91.25	91.30
H	8.95	8.70.

Eine Dampfdichtebestimmung gab:

	Gefunden	Berechnet für Toluol
Dampfdichte	3.21	3.17.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt und gab Benzoësäure vom Schmpkt. 121°.

Die Fraction, welche den Siedepunkt 158—160° zeigte, war ein farbloses Oel von eigenthümlichem aromatischen Geruche. An diesem sowohl wie an dem Siedepunkte war der Kohlenwasserstoff leicht als Aethylmethylbenzol zu erkennen. Zwei Analysen, die damit ausgeführt wurden, bestätigten die Vermuthung:

	Gefunden		Berechnet für C_9H_{12}
C	90.19	89.92	90.00
H	10.09	10.21	10.00.

Dampfdichtenbestimmungen:

Gefunden		Berechnet
4.28	4.13	4.15.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt; nach mehrtägigem Kochen war das Oel verschwunden, und an seiner Stelle hatte sich ein weisses Pulver ausgeschieden. Dasselbe wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der auf diesem Wege erhaltene weisse Körper löste sich, selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen, nur zum Theile in siedendem Wasser auf; daher wurde der unlösliche Rückstand abfiltrirt. Im Filtrate schieden sich beim Erkalten lange, feine Nadeln aus, die als Iso-

phtalsäure erkannt wurden. Die Substanz war nämlich sublimirbar, konnte über 300° erhitzt zum Schmelzen gebracht werden, und gab in verdünntem Ammon gelöst mit Chlorbarium keinen Niederschlag. Der in Wasser unlösliche Theil des Oxydations-Produktes zeigte alle Eigenschaften der Terephtalsäure. Der Körper war ein amorphes weisses Pulver, in Wasser vollkommen unlöslich, sublimirbar, unschmelzbar und gab in Ammoniak gelöst mit Chlorbarium einen Niederschlag.

Die Produkte, die bei der Oxydation dieser Fraction entstehen, sind somit ein Gemenge aus Iso- und Terephtalsäure, wobei die erstere in überwiegender Menge auftritt. Es geht folglich aus diesem hervor, dass in der Fraction vom Siedepunkte 158—160° zwei Kohlenwasserstoffe enthalten waren, und zwar ein Gemenge aus Meta- und Para-Aethylmethylbenzol.

Die um 200° siedenden Partien des mit Wasserdämpfen flüchtigen Theiles des ursprünglichen Destillates wurden nicht für sich untersucht, da ihre Menge zu gering war, und weil sie, wie mich schon meine vorjährigen Untersuchungen gelehrt hatten, dieselben Substanzen enthalten, die aus dem theerartigen Reste gewonnen werden.

B. — Die Verarbeitung des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen theerartigen Rückstandes erfolgte auf dieselbe Weise, wie ich sie bei der Destillation der Abietinsäure beschrieben habe, indem derselbe mit Zinkstaub vermengt im Wasserstoffstrome destillirt wird. Das so erhaltene braungelbe Oel wurde zunächst für sich aus einer Retorte der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging zwischen 200° und 300° über; von festen, über 300° siedenden Kohlenwasserstoffen erhielt ich nur aus dem zuletzt Uebergehenden geringe Spuren, welche nicht weiter untersucht werden konnten.

Die weitere Reinigung des Destillates erfolgte durch Kochen mit Natrium, das so lange fortgesetzt wurde, bis sich die abdestillirte Flüssigkeit selbst beim längeren Stehen am Lichte nicht mehr gelb färbte. Das so erhaltene farblose Oel wurde nun, um etwa darin enthaltenes Naphtalin zur Ausscheidung zu bringen, in eine Kältemischung gestellt; allein selbst bei sehr langem Liegen blieb die Flüssigkeit klar, so dass hiermit bewiesen ist, dass unter den Reductions-Produkten des Elemiharzes das Naphtalin fehlt.

Nun wurde die aus dem Theer auf dem beschriebenen Wege gewonnene Flüssigkeit fractionirt; sie fing bei 200° an zu sieden, allein das Thermometer stieg sehr rasch bis auf 250°, so dass der grösste Theil derselben zwischen 250—255° überging. Die unter 250° überdestillirenden Produkte erwiesen sich als ein Gemenge von Aethylmethylbenzol und dem bei 250° siedenden Kohlenwasserstoff. Letzterer zeigte bei nochmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt zwischen 250° und 252°, und war eine farblose Flüssigkeit

von aromatischem, an Naphtalin erinnerndem Geruche, deren Dichte wenig von der des Wassers verschieden war. Zur Feststellung der chemischen Natur dieses Kohlenwasserstoffs, der seinem Siedepunkte und seinen anderen Eigenschaften nach mit dem von R. Fittig und J. Remsen [1]) synthetisch dargestellten Aethylnaphtalin Uebereinstimmung zeigte, wurden folgende Analysen und Dampfdichtenbestimmungen ausgeführt, die für denselben die Formel „$C_{12}H_{12}$" ergeben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{12}$
C	92.13	92.10	92.31
H	7.89	7.83	7.69.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{12}$
Dampfdichte	5.41	5.38	5.39.

Um etwas Näheres über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs zu erfahren, wurden einige Oxydationsversuche angestellt, die aber zu keinem Resultate führten. Mit Salpetersäure gekocht, verwandelt sich derselbe Anfangs in ein schweres, gelbes Oel, das nach und nach sich in der oxydirenden Säure löst; allein es ist nicht möglich, dabei Produkte zu erhalten, die zur Analyse tauglich sind. Mit Chromsäure verbrennt der Kohlenwasserstoff fast ganz zu Kohlensäure; nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir einmal gelungen, aus circa 4 g Substanz wenige Milligramme eines krystallinischen Körpers zu erhalten, der sich als Naphtochinon erwies.

Auch R. Fittig und J. Remsen haben in ihrer Arbeit [2]) über die Synthese des Aethylnaphtalin hervorgehoben, dass sie sich vergeblich bemüht haben, Oxydationsprodukte dieses Kohlenwasserstoffes zu erhalten. In Anbetracht der vollkommenen Uebereinstimmung des Siedepunktes und aller anderen Eigenschaften des von mir erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit dem von den genannten Forschern synthetisch dargestellten Aethylnaphtalin, ist es sehr wahrscheinlich, dass derselbe damit identisch ist.

Die Produkte, die somit bei der Reduction des Elemiharzes mit Zinkstaub entstehen sind folgende: Toluol, Meta- und Para-Aethylmethylbenzol und Aethylnaphtalin.

Wenn man diese Kohlenwasserstoffe mit jenen vergleicht, die man aus der Abietinsäure und aus dem Colophonium erhält, nämlich: Toluol, Aethylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen, so ist eine gewisse Uebereinstimmung nicht zu verkennen. Toluol und Aethylmethylbenzol entstehen sowohl aus dem Elemiharz wie aus der Abietinsäure; Naphtalin und Methylanthracen treten beim Elemiharz gar nicht auf oder nur in kaum nachweisbaren Spuren;

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 112.
[2]) L. c.

und anstatt des Methylnaphtalins der Abietinsäure erhält man beim Elemiharz Aethylnaphtalin.

In beiden Fällen werden in weit überwiegender Menge: Toluol, Aethylmethylbenzol, Methyl- respective Aethylnaphtalin gebildet und daher kann wohl ein Schluss auf ähnliche chemische Constitution dieser zwei Substanzen gezogen werden.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

---

345. H. Caro und C. Graebe: Zur Kenntniss der Rosolsäuren.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Bildung von Dioxybenzophenon aus Aurin.

In unserer letzten Publication haben wir bei Begründung unserer neuen aufgelösten Formeln für Aurin und Rosolsäure das Verhalten dieser Körper gegen Wasser bei höherer Temperatur nicht besprochen, obwohl es nahe lag, die Bildung der farblosen Verbindung durch Wasseraufnahme zu erklären. Mit der Annahme, dass die früher von uns aus Rosolsäure erhaltene farblose Substanz die Elemente von einem Molekül Wasser mehr enthalte wie die erstere, waren aber die Analysen nicht hinreichend übereinstimmend. Wir unternahmen es daher von Neuem, diese Reaction zu studiren und begannen unsere Versuche der einfacheren Verhältnisse wegen mit Aurin. Die Untersuchung der aus diesem Farbstoff beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° entstehenden farblosen Verbindung lieferte uns nun sofort die Aufklärung der eingetretenen Reaction. Es ergab sich eine vollständige Uebereinstimmung der farblosen Substanz mit dem kürzlich von Staedel und Gail[1]) beschriebenen Dioxodiphenylketon

$$CO(C_6H_4 . OH)_2.$$

Wir haben die Dioxyverbindung selbst sowie ihre Acetyl- und Benzoyl-Aether analysirt und Zahlen gefunden, welche genau den für Dioxybenzophenon und seine Aether berechneten entsprechen. Die Eigenschaften beweisen, dass nicht nur Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, sondern vollständige Identität mit der Verbindung von Städel und Gail vorliegt.

Der farblose Körper aus Aurin schmilzt bei 210°, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die beim raschen Erkalten lang und haarfein sind und aus concentrirter Lösung sich als ein Brei verfilzter Krystalle ausscheiden. Dieselben gehen beim gelinden Erwärmen in kürzere und dickere Nadeln über. Aus Alkohol, in dem die Verbindung sehr reichlich löslich ist, erhält man compactere, tafelförmige Krystalle. Ein directer Vergleich mit Dioxydiphenylketon, welches wir Herrn

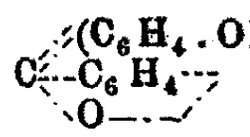
---

[1]) Diese Berichte XI, 746.

Städel verdanken, liess keine Verschiedenheit erkennen. Auch mit dem aus Phenolphtaleïn und Kalihydrat entstehenden Körper, der nach einer brieflichen Mittheilung der HH. Baeyer und Burkhardt ebenfalls Dioxybenzophenon ist, ergab sich völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Der Benzoyläther der aus Aurin erhaltenen Verbindung schmolz bei 182° und besitzt die übrigen von Städel und Gail angegebenen Eigenschaften. Ebenso verhält es sich mit dem Acetyläther, dessen Schmelzpunkt wir bei 151° beobachteten. Ausser der unten beschriebenen Umwandlung in Aurin zeigte das Dioxybenzophenon aus Diphenylmethan, aus Phtaleïn und aus Aurin übereinstimmend folgende Farbenreactionen. Fügt man Natriumamalgam zu einer verdünnten, kalten wässerigen Lösung des Dioxybenzophenons, so tritt keine Färbung ein; wird die alkalische, vom Natriumamalgam abgegossene Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so erscheint eine schöne, rothe Färbung, welche beim Abkühlen verschwindet und durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden kann. Das Absorptionsspectrum der rothen, sehr verdünnten Lösung zeigt einen starken dunklen Streifen im Grün. Auf Zusatz von Salzsäure zu der farblosen Reductionsflüssigkeit färbt sich in Uebereinstimmung mit Beobachtungen von Baeyer und Burkhardt die Lösung orangegelb und beim Kochen scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, der sich in Natronlauge violettblau löst und durch Ueberschuss von Natronlauge entfärbt wird.

Neben dem Dioxybenzophenon und kohligen Zersetzungsprodukten trat beim Erhitzen des Aurins mit Wasser immer Phenol auf. Die Reaction erklärt sich, wie folgende Gleichung zeigt, sehr einfach nach unserer neuen Aurinformel.



$$C(C_6H_4.OH)_2 \atop C_6H_4 \atop O \quad + H_2O = CO(C_6H_4.OH)_2 + C_6H_5.OH.$$

In Bezug auf das Verhalten der Rosolsäure ergeben sich zwei Möglichkeiten, dieselbe liefert entweder unter Abspaltung von Phenol ein Homologes des Dioxybenzophenons oder unter Austritt von Cresol das Dioxybenzophenon selbst. Die früher von uns erhaltenen Analysen sowie der niedrigere Schmelzpunkt sprechen dafür, dass wesentlich die Reaction so verläuft, dass ein Homologes des Dioxybenzophenons entsteht. Ein Wiederholung des betreffendes Versuchs wird wohl aufklären, ob vielleicht auch ein Abspalten von Cresol eintritt.

Auch bei dem von Liebermann[1]) entdeckten Verhalten des Rosanilins gegen Wasser entstehen zweifellos dieselben Verbindungen. Liebermann's Analysen sprechen dafür, dass er neben Dioxybenzophenon noch ein Dioxymethylbenzophenon erhalten hatte,

[1]) Diese Berichte VI, 951.

wie es bei einem Gemenge von Rosanilin und Pararosanilin zu erwarten ist. Da Hr. Liebermann die von ihm aufgefundene Reaction weiter verfolgen will, so haben wir mit der farblosen Verbindung aus Rosanilin und Wasser nur constatirt, dass sie dieselben Farbenreactionen lieferte. Auf die unbeständige, rothe, durch Natriumamalgam entstehende Verbindung hat Liebermann selbst schon hingewiesen.

Synthese des Aurins aus Dioxybenzophenon.

Das Resultat, zu dem wir bei der Untersuchung des Verhaltens von Aurin zu Wasser gekommen sind, veranlasste uns zu versuchen, ob es nicht möglich sei, synthetisch vom Dioxybenzophenon zum Aurin zu gelangen. Es war denkbar, dass sich letzteres direct aus ersterem und Phenol bilden würde. Bisher ist uns dies direct nicht gelungen, indirect aber durch vorherige Einwirkung von Phosphorchlorür haben wir das gewünschte Ziel erreicht. Dioxybenzophenon wurde kurze Zeit mit Dreifachchlorphosphor am aufsteigenden Kühler erwärmt, der Ueberschuss auf dem Wasserbad verdampft und nach dem Erkalten Phenol und etwas concentrtrte Schwefelsäure hinzugefügt. Es beginnt schon in der Kälte Salzsäureentwickelung und die Masse färbt sich gelbroth. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad oder bis 140° C., lässt sich die Reaction nach kurzer Zeit vollenden. Auf Wasserzusatz scheidet sich eine Säure aus, die ihren Eigenschaften nach unverkennbar Aurin ist.

Die als Zwischenprodukt auftretende Chlorverbindung werden wir noch näher untersuchen und die Synthese des Aurins genauer ausarbeiten.

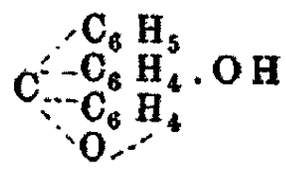
Die durch das Zerfallen und die Synthese erwiesenen Beziehungen zu dem Dioxybenzophenon, welches nach den Untersuchungen von Städel und Beck mit grosser Wahrscheinlichkeit beide Hydroxylgruppen in der Parastellung enthält, sprechen dafür, dass auch im Aurin beide Hydroxylgruppen und im Rosanilin beide Amidogruppen die Parastellung einnehmen. Dass dem dritten Sauerstoffatom im Aurin und der Imidogruppe im Rosanilin vermuthlich die Orthostellung zukommt, dafür spricht die Bildung des Rosanilins aus Orthotoluidin und einer Rosolsäure aus Salicylaldehyd. Letzterer Farbstoff ist nach den Angaben von Liebermann und Schwarzer vermuthlich mit Aurin identisch. Im Widerspruch steht nur die Violettbildung, welche Weber aus Joddimethylanilin beobachtet hat, da man danach annehmen müsste, dass alle drei Stickstoff-Atome sich in derselben Stellung befinden. Wir werden unser Augenmerk auf Aufklärung dieses Punktes richten.

Bildung eines Farbstoffs aus Monooxybenzophenon und Phenol.

Die vorher beschriebene Bildung des Aurins veranlasste uns, Versuche anzustellen, um diese Synthese zu verallgemeinern. Wir haben

in erster Linie dazu das Oxybenzophenon von Döbner und Stackmann [1]) gewählt. Dasselbe wurde wie oben beschrieben zuerst mit Phosphortrichlorid und dann mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt. Mit Wasser schied sich ein Harz aus, welches in seinem Aussehen an rohes Corallin erinnert. Dasselbe enthält einen Farbstoff, der seinen Eigenschaften nach sich der Gruppe der Rosolsäuren anschliesst. Durch Auflösen in Natron und Fällen mit schwefliger Säure gereinigt, bildet er ein orangerothes Pulver, welches unter Wasser zu einem rothbraunen Harz mit grünem Schimmer schmilzt. In Alkalien löst es sich wenig intensiv violettroth wie Phenolphtaleïn. Die Lösungen entfärben sich nach und nach. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es farblose Lösungen und mit Blausäure verbindet es sich wie Rosolsäure.

Wir glauben deshalb schon jetzt auf Grund dieser Beobachtungen die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass die Verbindung eine Rosolsäure



ist.

Dieselbe Substanz haben sehr wahrscheinlich schon Döbner und Stackmann unter Händen gehabt, als sie Benzotrichlorid auf Phenol einwirken liessen und ist in mehr oder weniger reinem Zustand in dem rothbraunem Harz enthalten, welches sie in der oben citirten Abhandlung als Einwirkungsprodukt beschreiben. Bei einer Wiederholung ihrer Versuche erhielten wir mit Hülfe der Ueberführung in die Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron einen Farbstoff, dessen Eigenschaften, soweit wir sie bisher untersuchen konnten, mit obiger Verbindung aus Oxybenzophenon übereinstimmen. Es würde sich, wenn obige Formel sich als richtig erweist, die Bildung aus Benzotrichlorid durch Aufnahme zweier Moleküle Phenol und Abspalten von 3 Mol, Salzsäure vollziehen und sich so die von Döbner und Stackmann aufgefundene Reaction einfach erklären.

Zum Schluss wollen wir noch zwei Fehler in den kürzlich als möglich aufgestellten Formeln für die aus Rosanilin entstehende Diazoverbindung verbessern. In der ersten Formel (S. 1121 diese Berichte XI) fehlt ein Atom Wasserstoff, welches zu dem sonst als vierwerthig erscheinenden Stickstoff hinzugefügt werden muss. In der zweiten Formel muss wie selbstverständlich das mit demselben Stickstoff verbundene C ein Cl bedeuten.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1918.

346. C. Böttinger: Studien über die Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor auf organische Säuren.

[Aus dem Laborat. d. techn. Hochschule (Carolo-Wilhelmina) zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

1) Brenzweinsäure. Wird das Gemisch von einem Molekül Brenzweinsäure und zwei resp. vier Molekülen Fünffachschwefelphosphor aus kleinen Retorten abdestillirt, so geht ein Oel in die Vorlage über. Es entweichen nur kleine Mengen gasförmiger Produkte. Das Oel ist getrübt durch suspendirten Schwefel. Es riecht ein wenig nach Schwefelwasserstoff, löst sich nicht in kaltem Wasser, geht dagegen bei längerer Digestion mit heissem Wasser in Lösung. Hierbei entweichen geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Die Lösung scheidet beim Erkalten etwas gelb gefärbte Krystalle aus. Dieselben sind Brenzweinsäure, welcher Spuren eines schwefelhaltigen Körpers anhaften. Der Letztere lässt sich entfernen, wenn der wässrigen Lösung der Säure etwas Bleiessig zugefügt wird. Die Brenzweinsäure bleibt in Lösung. Die reine, krystallisirte Säure schmilzt bei 112.5°. 26g Brenzweinsäure lieferten 18.7 g rohes Brenzweinsäureanhydrid.

2) Brenztraubensäure. Obwohl ich erhebliche Mengen Brenztraubensäure mit Fünffachschwefelphosphor destillirte, ist es mir doch nicht gelungen eine irgend erhebliche Ausbeute an geschwefelten Substanzen zu erhalten. 80 g Brenztraubensäure lieferten 27 g Destillat. Dieses konnte durch Fractioniren zerlegt werden in Essigsäure, in Brenztraubensäure und in einen hochsiedenden geschwefelten Körper. Der Essigsäure und der Brenztraubensäure sind kleine Mengen einer geschwefelten Substanz beigemischt. Doch lassen sich diese Säuren dessenungeachtet in die reinen Silbersalze überführen, wenn ihre neutralisirten Lösungen fractionirt gefällt und die ersten Antheile der Fällung entfernt werden. Die Analyse der Salze führte zu folgenden Resultaten.

a) Silbersalz der vermuthlichen Essigsäure.

0.2071 g Substanz lieferten 0.1320 g Ag = 63.74 pCt. Ag.

Für essigsaures Silber berechnen sich 64.66 pCt. Ag.

b) Silbersalz der vermuthlichen Brenztraubensäure.

0.1727 g Substanz lieferten 0.0955 g Ag = 55.29 pCt. Ag.

Für brenztraubensaures Silber berechnen sich 55.38 pCt. Ag.

Das Kalksalz einer etwas über dem Siedepunkte der Brenztraubensäure übergegangenen Säure, welche kleine Mengen Schwefel enthielt, wurde analysirt. Die Analyse ergab folgende Werthe.

0.8196 g Salz lieferten 0.5050 g $CaSO_4$ = 18.12 pCt. Ca.

Brenztraubensaures Calcium würde 18.69 pCt. Ca verlangt haben.

Der geschwefelte Körper bildete ein rothes, neutrales Oel. Die kleinen Mengen gestatteten keine weitere Reinigung. Es wurde daher nur eine Schwefelbestimmung nach Carius ausgeführt.

0.1603 g Substanz lieferten 0.2449 g $BaSO_4$ = 20.98 pCt. S.

3) Milchsäure. Die Milchsäure zerfällt bei der Destillation mit Fünffachschwefelphosphor fast vollständig in gasförmige, zum Theile schwefelhaltige Produkte. Das flüssige Destillat ist sehr wenig und enthielt einen ölförmigen, schwefelhaltigen Körper beigemischt. Der letztere wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung in den Exsiccator gestellt. Neben Alkohol entweichen flüchtige Schwefelkörper, welche der Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung ertheilen. Der neutrale Rückstand, ein röthliches, leicht fliessendes Oel, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3633 g Oel lieferten 1.0479 g $BaSO_4$ = 39.61 pCt. S
0.2975 - - - 0.4273 - CO_2 = 39.19 pCt. C
- 0.1483 - H_2O = 5 54 pCt. H.

Diese Werthe entsprechen einigermaassen dem geschwefelten Lactid, welches verlangen würde: C = 40.90 pCt., H = 4.54 pCt., S = 36.36 pCt. Doch glaube ich kaum, dass der analysirte Körper in so nahen Beziehungen zum geschwefelten Lactid steht.

Braunschweig, 25. Juni 1878.

---

347. L. Berend: Ueber den Isodulcit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor Kurzem haben die HH. Liebermann und Hörmann gezeigt, dass das Glycosid der Gelbbeeren bei der Spaltung mit Säuren, entgegen den bisherigen Angaben, einen schön krystallisirenden Zucker liefere, welcher mit dem von Hlasiwetz und Pfaundler aus dem Quercitrin dargestellten Isodulcit die grösste Aehnlichkeit habe. Wegen einiger Abweichungen, namentlich im Schmelzpunkt, der Krystallform und der Löslichkeit, sahen sie sich jedoch genöthigt bis zum directen Vergleich mit Isodulcit, ihren Zucker mit einem eigenen Namen, als Rhamnodulcit, zu bezeichnen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich jetzt eine Controlle der Eigenschaften des Isodulcits aus Quercitrin vorgenommen, welche, wie das Folgende zeigt, zu dem Schluss führt, dass einige der Angaben von Hlasiwetz und Pfaundler nicht ganz genau sind, und dass nach deren Richtigstellung sich die Identität beider Zucker ergiebt.

Das zu meinen Versuchen verwendete Quercitrin stellte ich nach der Methode von Zwenger und Dronke, den Isodulcit daraus nach den Angaben von Hlasiwetz und Pfaundler dar. Er wurde weiter nach dem von Liebermann und Hörmann für Rhamnodulcit

angewendeten Verfahren mittelst absoluten Alkohols gereinigt und dann aus Wasser umkrystallisirt. Mit demselben führte ich folgende Bestimmungen aus:

Den H_2O Verlust des Zuckers bei 100° fand ich = 9.99 pCt. 1 Molekül H_2O auf $C_6H_{14}O_6$ verlangt 9.88 pCt. H_2O.

10 Cc. Fehling'scher Lösung (entsprechend 0.05 Gr. Traubenzucker) wurden in drei übereinstimmenden Versuchen durch 0.0525 Gr., 0.0526 Gr., 0.0527 Gr. Isodulcit reducirt. (Hlasiwetz und Pfaundler fanden 0.053 Gr.; Liebermann und Hörmann für Rhamnodulcit 0.052 Gr.)

20 Cc. der Knapp'schen $HgCy_2$ Lösung (entsprechend 0.05 Gr. Traubenzucker) zeigten in drei übereinstimmenden Versuchen 0.0542 Gr., 0.0540 Gr., 0.0545 Gr. Isodulcit an.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurden 4.519 Gr. Isodulcit mit Wasser zu 25 Cc. gelöst. Im Soleil-Scheibler'schen Apparat ergab diese Lösung bei einer Rohrlänge von 200 Mm. eine Ablenkung von + 8.4°, woraus sich:

$$[\alpha]_D = + \frac{8.4 \times 0.3458}{0.18076 \times 2} = + 8.04^0$$

berechnet, ganz entsprechend der Bestimmung von Liebermann und Hörmann für Rhamnodulcit. Auch die neueste Beobachtung von Kruis[1]) an Isodulcit aus Bodensätzen von Quercitronabkochungen ergiebt diese Zahl, während Kruis, wohl durch ein Versehen, behauptet, dass sein Isodulcit stärker nach rechts drehe als Rhamnodulcit.

Den Schmelzpunkt des Isodulcits fand ich im Capillarrohr, wie Liebermann und Hörmann den des Rhamnodulcits (unter vorherigem Erweichen bei 89°), bei 93—94°. Dabei hatte ich Gelegenheit, eine Beobachtung zu wiederholen, welche kurz zuvor Liebermann und Hörmann und ebenso Kruis am Isodulcit gemacht hatten, dass nämlich diese Zucker im Trockenschrank bei sehr langsamem Trocknen schon bei viel niedrigerer Temperatur, z. B. bei 70° und selbst darunter, zum Schmelzen gebracht werden können. Hieraus erklärt sich gleichfalls der von Hlasiwetz und Pfaundler zu hoch angegebene Schmelzpunkt (105°). Wahrscheinlich haben diese Chemiker bei der Schmelzpunktsbestimmung die Temperatur etwas zu schnell steigen lassen, wobei man in der That, wie der directe Versuch zeigte, einen so hohen Schmelzpunkt erreichen kann.

Betreffs der Löslichkeit des Isodulcits in Wasser bin ich noch nicht zu ganz sicheren Zahlen gelangt. Dies scheint darauf zurückgeführt werden zu müssen, dass der Isodulcit bei der gewöhnlichen nahe liegenden Temperaturen schon für kleine Temperaturintervalle ziemlich beträchtliche Löslichkeitsunterschiede zeigt.

---

[1]) Kgl. Böhmische Gesellschaft d. Wissensch. zu Prag. Mai 1878.

Die Krystallform meines Isodulcits hatte Hr. Prof. Hirschwald die Güte, zu messen und direct mit der des Rhamnodulcits zu vergleichen. Er fand, dass die Krystalle nicht allein demselben System angehören, sondern auch in allen vorherrschenden Flächen und in ihrer ganzen Ausbildung mit denen des Rhamnodulcits identisch sind; die Krystalle sind aber nicht, wie Hlasiwetz und Pfaundler nach Reuss' Messungen angeben, auf die Formen des Rohrzuckers zurückführbar [1]).

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

---

348. E. v. Sommaruga: Ueber die Molekulargrösse des Indigos.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem ich durch meine bisherigen Arbeiten über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin zu dem Schlusse geführt worden war, dass das Isatin die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ besitze, sind meine Bemühungen, einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu finden, insofern erfolgreich gewesen, als es mir in der letzten Zeit gelungen ist, die Dampfdichte, wenn auch nicht des Isatins, so doch diejenige des Indigos festzustellen. Nach der von Habermann bekannt gemachten Modification des Dumas'schen Verfahrens erhielt ich bei der Temperatur des siedenden Schwefels als Mittel von 9 Bestimmungen die Zahl 9.45, während für die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ 9.06 sich berechnet.

Bezüglich der Darstellung des zu diesen Versuchen verwendeten absolut reinen, sublimirten Indigos und der Einrichtung meines Apparates verweise ich auf die am 4. Juli d. J. der Wiener Academie vorzulegende ausführliche Mittheilung.

---

[1]) Der vorläufige Name Rhamnodulcit wird hiernach entbehrlich. Bei Fortsetzung meiner und Hörmann's Untersuchung ist es ferner sehr wahrscheinlich geworden, dass auch Schützenberger's Rhamneginzucker trotz seiner abweichenden Eigenschaften — er soll unkrystallisirbar und zerfliesslich sein — nur unreiner Isodulcit ist. Wir schliessen dies nicht allein daraus, dass Gelbbeeren aus verschiedenen Bezugsquellen, welche sich indess bei botanischer Untersuchung stets als *Rhamnus infectorius* erwiesen, uns immer denselben Zucker lieferten, sondern auch hauptsächlich aus dem Umstande, dass es uns jetzt geglückt ist, auch die letzten Mutterlaugen unseres Zuckers und selbst den Zucker aus dem „harzigen Glykosid", welche Monate lang über Schwefelsäure syrupförmig geblieben waren, krystallisirt zu erhalten und als Isodulcit zu identificiren. Diese braunen Syrupe gehen nämlich, wenn man sie mit grosser Oberfläche und unter häufigem Umrühren der Luft aussetzt, bald in krümliche Massen über, welche dann durch Pressen und weiter auf dem in diesen Ber. Band XI, S. 956 von uns angegebenen Wege vollständig gereinigt werden können. — Das oben erwähnte eigenthümliche Verhalten des Isodulcits beim Schmelzen und beim Lösen in Wasser hat Dr. Berend auf meinen Wunsch unmittelbar, nachdem ich es am Rhamnodulcit aufgefunden hatte — worüber später ausführlicher berichtet werden wird —, auch am Isodulcit festgestellt.

Liebermann.

Ich bemerke noch, dass es mir unter ganz denselben Verhältnissen wie die beim Indigo eingehaltenen waren, nicht gelungen ist, die Dichte des Isatindampfes zu bestimmen, da dieser Körper nur unter totaler Zersetzung vergasbar ist.

Wiener Universitäts-Laboratorium, 25. Juni 1878.

---

349. G. Krämer u. M. Grodzki: Ueber die Säuren des Holzessigs und den Zusammenhang derselben mit den sogenannten Holzölen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Krämer.)

Am Schluss unseres in diesen Berichten IX, 1920 veröffentlichten Artikels über den rohen Holzgeist haben wir es als möglich hingestellt, dass man die dem Xylol und Cymol entsprechenden intermediären Körper durch Condensation von Aldehyd und Aceton bez. Methyläthylketon erhalten könne. Alle von uns in diesem Sinne angestellten Versuche, trotzdem sie nach jeder nur denkbaren Richtung variirt wurden, sind indess erfolglos geblieben und es ist uns nicht gelungen ein auch nur irgendwie mit den Eigenschaften der fraglichen Körper übereinstimmendes Produkt zu erzielen. Da wir die Frage auf diesem Wege ihrer Lösung nicht näher führen konnten und auch alle weiteren Bemühungen, die Natur der Zwischenkörper aufzuklären, scheiterten, so versuchten wir über die Muttersubstanzen, also die den Ketonen entsprechenden Säuren, ein klares Bild zu gewinnen.

Unsere ursprüngliche Meinung, dass es lediglich Säuren der gesättigten Reihen seien, die sich an der Bildung jener Körper betheiligen, war ja schon dadurch erschüttert worden, dass der von Claisen[1]) zuerst beschriebene Körper, der durchaus die Natur eines Ketons zeigte und dessen Analyse auf die Formel C_5H_8O hindeutete, offenbar als ein ungesättigtes Keton, etwa Methylallylketon aufzufassen war. Es lag daher nahe, auch ungesättigte Säuren in den Muttersubstanzen als vorhanden anzunehmen. Der Versuch hat diese Vermuthung in zufriedenstellender Weise bestätigt[2]).

Auf die höher siedenden Säuren des Holzessigs lenkte unseres Wissens zuerst Anderson[3]) seine Aufmerksamkeit. Derselbe stellte fest, dass aus den einzelnen bis über 160° siedenden Fractionen durch partielles Ausfällen mittelst Silberlösung Salze zu erhalten waren, deren Zahlen mit Sicherheit die Gegenwart von Propionsäure und Butter-

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1258.

[2]) Wir sehen hierbei von der schon von Pauli Ann. Chem. Pharm 87, 256 in dem Holzessig aufgefundenen Pyrogallussäure ab, deren Vorkommen uns mehr mit gewissen, von Prof. Hofmann mit so schönem Erfolg untersuchten Bestandtheilen des Buchenholztheeröls zusammenzuhängen scheint.

[3]) Chemical News XIV, 257.

säure, mit einiger Wahrscheinlichkeit auch der Valeriansäure ergaben. In reinem Zustande sind die Säuren nicht in seinen Händen gewesen und da seit der langen Zeit, die inzwischen verstrichen, über ihre eigentliche Natur von Anderson nichts weiter bekannt gegeben ist, so glaubten wir uns wohl berechtigt zur Aufklärung derselben etwas beizutragen.

Als Ausgangsmaterial dienten uns gewisse Laugen, welche in der hiesigen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum bei der Darstellung von essigsaurem Natron aus dem Holzessig resp. holzsauren Kalk als nicht mehr krystallisirfähig bei Seite gestellt werden. Auf geeignete Weise wird der grössere Theil des darin noch vorhandenen essigsauren Natrons entfernt und die nun resultirenden Mutterlaugen geben auf Zusatz von Schwefelsäure ein Oel, welches das vortreffliche Material für die Gewinnung der unten beschriebenen Säuren vorstellt. Auf die umständlichen Operationen, hieraus die Körper von zum Theil sehr nahe liegenden Siedepunkten rein zu erhalten, näher einzugehen, wollen wir einer ausführlichern Mittheilung an anderer Stelle vorbehalten. Auch werden wir dann wohl in der Lage sein, über die ungefähren Mengen, in welchen die einzelnen Säuren vorkommen, Aufschluss zu geben, was im Augenblick um deswegen nicht angängig ist, als das Rohmaterial — der holzsaure Kalk — in seiner Zusammensetzung ausserordentlich wechselt. Man wird daher nur nach Ablauf einer längeren Campagne bei übrigens gleichbleibender Aufbereitungsmethode Durchschnittszahlen zu geben im Stande sein und so diese Verschiedenheit in etwas ausgleichen können.

Das Ergebniss unserer Arbeit ist darin zusammenzufassen, dass wir in reinem Zustande und in nambaften Mengen folgende Säuren in Händen gehabt haben:

von den gesättigten, ausser Essigsäure,

Ameisensäure,	Buttersäure,
Propionsäure,	Valeriansäure;

von den ungesättigten:

Crotonsäure,	Angelikasäure,

letztere jedoch mit der Einschränkung, dass sie einstweilen nur in ihren Salzen als solche erkannt worden ist.

Die Ameisensäure begnügten wir uns als Kalksalz zu identificiren.

Die Propionsäure, welche inzwischen schon Handelsprodukt geworden ist, wurde in ihren verschiedenen Salzen, der Methyl- und Aethylverbindung mit den uns zugänglichen, auf andere Weise erhaltenen Propionaten verglichen und auch hier völlige Uebereinstimmung damit gefunden.

Die Buttersäure findet sich nur als normale Buttersäure vor und erwies sich selbst bei eingehender Prüfung als frei von jeder Spur der Isoverbindung. Zur Characteristik diente das Kalksalz,

welches in seiner, in der Kälte gesättigten Lösung die bekannte Eigenschaft in der Wärme auszukrystallisiren besass.

Die Säure selbst zeigte beim Normalbarometerstand den Siedepunkt 163.5°, das Methylbutyrat 102.5/103.5°, das Aethylbutyrat 119/120° und das Isoamylbutyrat 176/178°, also befriedigende Uebereinstimmung mit den darüber schon gemachten Angaben.

Eingehender haben wir die Valeriansäure studirt, weil sie ebenfalls in der normalen Modifikation vorkommt und als solche das grösste Interesse verdient, da sie bei ähnlichen Spaltungsprocessen [1]) noch nicht beobachtet wurde.

Um uns zunächst davon zu überzeugen, dass in dem Säuregemisch ausser der normalen keine andere Valeriansäure enthalten ist, haben wir eine dem Siedepunkt der Isosäure entsprechende Fraction in das Silbersalz und die Aethylverbindung übergeführt.

Das Silbersalz ergab bei der Verbrennung 53.59 Ag, während Buttersäure 55.38 und Valeriansäure 51.67 ergeben würde und die Dampfdichte des Aethers führte zu einer ähnlichen in der Mitte liegenden Zahl 60.95 (Butteräther 58.0, Valerianäther 65.0), also kein Zweifel, dass wir es in der untersuchten Fraction nur mit einem Gemisch zu thun hatten.

Die aus der richtig siedenden Fraction vermittelst des Kalksalzes abgeschiedene Valeriansäure zeigte bis auf einen geringen Wassergehalt alle Kriterien der Reinheit.

Ein Silbersalz der Säure ergab

Gefunden	Berechnet
51.70	51.67.

Dieselbe Säure in 3 Portionen ausgefällt ergab

I.	II.	III.
51.66	51.91	51.95.

Wir wollen hierbei bemerken, dass die Silbersalze nur über Schwefelsäure getrocknet wurden, da beim Trocknen bei erhöhter Temperatur ein wenn auch kleiner, so doch merklicher Verlust an Säure stattfand. Auf die leichte Bildung basischer Salze ist übrigens schon von Lieben aufmerksam gemacht worden.

Von dem Kalksalz, welches zum Unterschied von dem mit $5H_2O$ krystallisirenden isovaleriansauren Kalk mit nur $1H_2O$ krystallisirt wurde der Wasser- und Kalkgehalt bestimmt.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.11	6.92
CaO	21.42	21.54.

Die so charakteristische Eigenschaft der Lösung des buttersauren Kalks wiederholt sich bei der des normalvaleriansauren Kalk in noch

[1]) Die von Erlenmeyer kürzlich bewirkte Rückführung der normalen Capronsäure in die normale Valeriansäure dürfte hier nicht hergehören.

erhöhtem Maasse; auch den kleinen Unterschied, den Lieben erwähnt, dass bei dem Wiedererkalten der Lösung ein Theil des valeriansauren Kalks wegen stattgehabter Bildung von basischem Salz nicht wieder in Lösung geht, fanden wir bestätigt.

Der Siedepunkt unserer Valeriansäure, von der wir etwa 500 g unter Händen hatten konnte leider eines geringen Wassergehalts wegen nicht scharf beobachtet werden, jedenfalls ging die grösste Menge bei 183—185° über. Das Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid verbesserte daran leider nichts, im Gegentheil enthielt nunmehr die Säure eine kleine Menge eines in Ammoniak nicht löslichen Oels, wahrscheinlich das Produkt der Einwirkung der in dem Anhydrid nie fehlenden phosphorigen Säure auf die Fettsäure. Bei der sofort wieder eingeleiteten Darstellung grösserer Quantitäten, hoffen wir den von Lieben angegebenen Siedepunkt von 184—185° verificiren respective noch genauer feststellen zu können.

In den über 185° hinaus übergehenden Antheilen des ursprünglichen Säuregemisches sind wohl noch gewisse Mengen Capronsäure vorhanden, ja nach dem Siedepunkt zu urtheilen dürften sogar Säuren der 7. und 8. Reihe nachzuweisen sein, auf eine Trennung oder gar Reindarstellung haben wir indessen wegen der geringen Mengen und der mit höherem Kohlenstoffgehalt auch zunehmenden Schwierigkeiten verzichten müssen.

Die von uns gefundene feste Crotonsäure von der wir bei dieser Arbeit mehrere Kilo rein dargestellt haben, findet sich ursprünglich nicht ausschliesslich als solche in dem Säuregemisch vor. Wie es der anfängliche Siedepunkt der Säure und des daraus erhaltenen Aethers bekundet ist neben der festen Crotonsäure auch noch die bei 172° siedende Isocrotonsäure zugegen. Nach den Angaben von Fittig und Alberti[1]) sowie von Hemilian[1]), geht die letztere beim längeren Erhitzen nach und nach in die feste Modification über und es mussten somit alle Bemühungen, die Isosäure in reinem Zustande zu erhalten als aussichtslos aufgegeben werden.

Die Aethylverbindung dagegen scheint stabil zu sein und sind unsere augenblicklichen Bemühungen darauf gerichtet, diese wenigstens in reinem Zustande in die Hände zu bekommen. Der gefundene Schmelzpunkt und Siedepunkt der Crotonsäure stimmt mit den darüber bekannten Angaben; die Aethylverbindung, welche wie es scheint bis jetzt noch nicht näher untersucht ist, siedete bei 142—143°.

Eine Silberbestimmung der Säure ergab:

Gefunden		Berechnet
55.89	55.87	55.95.

Das Vorkommen der beiden Crotonsäuren ist leicht erklärlich, wenn man sie sich als durch Abspaltung von 2H aus der normalen

[1]) Diese Berichte IX, 1194: Ann. Chem. Pharm. 174, 329.

Buttersäure entstanden denkt, welche Annahme wohl manches Wahrscheinliche hat. Es wäre dann die aus der normalen Buttersäure $CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOH$ zunächst entstehende labile Isocrotonsäure $CH_2 = CH \cdots CH_2 \cdots COOH$ gleichsam als der Uebergang zu der stabilen Crotonsäure $CH_3 \cdots CH = CH \cdots COOH$ anzusehen. Aus diesem Grunde würde dann auch das Auftreten der ebenso zusammengesetzten Methacrylsäure $CH_2 = C(CH_3) \cdots COOH$ ausgeschlossen sein, wovon sich in der That keine Spur nachweisen lässt.

Für die Gegenwart der Angelikasäure sprechen bis jetzt nur die aus den Salzen erhaltenen Zahlen. Das gut krystallisirende Kalksalz fanden wir wie das schon bekannte angelikasaure Salz zusammengesetzt:

		Berechnet für	
H_2O	13.26	$(C_5H_8O_2)_2Ca$	13.15
CaO	20.71	$+ 2 H_2O$	20.44.

Die aus dem Kalksalz abgeschiedene freie Säure ergab mit Silberlösung partiell ausgefällt

I.	II.	III.	Berechnet
51.89	51.68	51.63	52.17

also für ihre Einheitlichkeit nicht gerade ungünstig sprechende Zahlen. In ihrem übrigen Verhalten weicht sie aber bedeutend von den 2 bekannten Angelikasäuren ab. Während diese beiden Säuren fest sind die eine bei 45°, die Methylcrotonsäure bei 62° schmilzt, bleibt die Unsrige flüssig. Es hat nun zwar Fittig[1]) die Beobachtung gemacht, dass bei dem durch Erhitzen erfolgenden Uebergang der niedrig schmelzenden in die höher schmelzende Säure ein Stadium eintritt, wo die Säure flüssig bleibt, doch konnten wir diese Thatsache in unserem Fall nicht weiter verwerthen. Selbst ein tagelanges Erhitzen führt die Säure nicht in die feste Modifikation über. Auch bei dem Behandeln mit Brom ist ein bemerkbarer Unterschied wahr zu nehmen. Während die Angelikasäure mit 1 Mol. Brom eine feste krystallisirbare Bibromverbindung giebt, blieb unsere Säure mit derselben Menge Brom flüssig. Gegen Alkali verhält sich dagegen unsere Bromverbindung genau wie die Bibromangelikasäure d. h. sie spaltet Kohlensäure ab und hinterlässt ein Oel, welches allem Anschein nach mit dem Crotonylbromid identisch ist.

Obwohl wir diese abweichenden Eigenschaften mehr auf kleine in unserer Säure noch vorhandene Verunreinigungen, als auf eine individuelle Verschiedenheit schieben, so wollen wir doch nicht unerwähnt lassen, dass mit Zugrundelegung der anlässlich der Bildung der Crotonsäure stattgehabten Betrachtung die Bildung einer dritten Angelikasäure die in ihren Eigenschaften mit der Isocrotonsäure übereinstimmen würde, wohl möglich ist. Aus der normalen Valeriansäure kann durch Ab-

[1]) Diese Berichte X, 1196.

spaltung von $2HCH_2 = CH - C_3H_5O_2$ entstehen, doch müsste diese Säure dieselbe Neigung, eine Säure mit CH_3-Gruppe zu bilden zeigen, also in eine der beiden festen Säuren übergehen, was wir bis jetzt jedoch nicht wahrzunehmen vermochten. Der Siedepunkt der Säure, sowie der Aethylverbindung stimmt übrigens mit dem der Methylcrotonsäure und ihres Aethers überein.

Die Isolirung von Säuren der höheren Reihen ist aus ähnlichen Gründen wie sie bei den Fettsäuren galten, unterblieben, denn auch hier wiederum sind merkliche Mengen höher siedender Produkte anzutreffen.

Der uns gelungene Nachweis von der Entstehung normaler Säuren und der zugehörigen ungesättigten Abkömmlinge bei dem complexen Process der Spaltung des Cellulosemolekuls durch trockene Destillation ist in mehr als einer Beziehung interessant. Während bei der Buttersäuregährung nur die Fettsäuren mit paaren Kohlenstoffatomen entstehen [1]), also die Valeriansäure ebenso wie die Propionsäure ausgeschlossen ist, treten hier Fettsäuren sowohl mit paaren als unpaaren Kohlenstoffatomen auf, genau so wie dies bei der Alkoholgährung geschieht, wo aber die diesen höheren Säuren entsprechenden Alkohole nicht der normalen, sondern der Isoreihe angehören.

Von demselben Cellulose- resp. Zuckermolekul ausgehend sind wir somit im Stande, durch geeignete Eingriffe drei ganz verschiedene Spaltungen zu bewirken:

1) Durch Alkoholgährung. Neben Aethyl- und Propylalkohol Isobutyl- und Isoamylalkohol d. h. also Alkohole mit paaren und unpaaren Kohlenstoffatomen.

2) Durch Buttersäuregährung. Neben Essigsäure normale Buttersäure und normale Capronsäure, also Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen.

3) Durch trockne Destillation. Neben Essigsäure und Propionsäure normale Buttersäure und normale Valeriansäure, also Säuren mit paaren und unpaaren Kohlenstoffatomen.

Die Lösung der uns eigentlich beschäftigenden Frage wird durch die Thatsache, dass neben den gesättigten Säuren auch ungesättigte Säuren in dem Holzessig vorkommen, also auch voraussichtlich an der Bildung der mit dem Namen „Holzöle" bezeichneten Körper theilnehmen, leider nicht vereinfacht. Nunmehr sind neben den Ketonen der Fettreihe Ketone der Oelsäurereihe, sowie gemischte Ketone beider Reihen denkbar, die ihrerseits wiederum durch Condensation zu com-

---

[1]) Grillone, Ann. Chem. Pharm. 165, 27. — Für die vorzugsweise Bildung der Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen sprechen auch solche Arbeiten wie die von Hoppe-Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chem. II, 15 und von Emil Herter, diese Berichte XI, 1167.

plexeren Verbindungen vorschreiten können. Es sind somit eine fast unbegrenzte Zahl von Körpern mit naheliegenden Siedepunkten als in den Holzölen vorhanden anzunehmen und die absolute Erfolglosigkeit unserer Trennungsversuche durch fraktionirte Destillation ist daher wohl begreiflich. Einzelne der Körper wie beispielsweise das oben genannte Methylallylketon, haben wir synthetisch darzustellen versucht und werden seiner Zeit über die etwaige Identität mit dem in den Holzölen vorkommenden ähnlich zusammengesetzten Körper berichten.

Schliesslich sei es noch an dieser Stelle erlaubt, das in dem Jahresbericht für Chemie Jahrgang 1876 über unsere frühere Arbeit erschienene Referat zu berichtigen. Er lautet nämlich wörtlich:

„Krämer und Grodzki haben gezeigt, dass im rohen Holzgeist Ketone vorhanden sind, welche durch Condensation mittelst Chlorzink unter Mitwirkung von Aldehyd Xylol und Cymol (Dimethyläthylbenzol) liefern."

Wir dagegen haben angegeben, dass aus den sogenannten Holzölen mittelst Chlorzink ohne Mitwirkung von Aldehyd Isoxylol und Dimethyläthylbenzol erhalten werden und haben dann weiter die Vermuthung ausgesprochen, dass man vielleicht zu ähnlichen Körpern durch Condensation von Aldehyd und Aceton resp. Methyläthylketon gelangen würde. Unsere Versuche haben nun diese Vermuthung nicht allein nicht bestätigt, sondern die neu gefundenen Thatsachen lassen für dieselbe kaum noch Raum, obwohl sie andererseits die Hoffnung erwecken, nunmehr auf einem anderen Wege zu dem angestrebten Ziel zu gelangen.

Leider ist unsere Zeit für derlei Arbeiten zu beschränkt, als dass wir einen schnellen Abschluss derselben in Aussicht stellen könnten, wir wollen deshalb auf die ausschliessliche Bearbeitung dieses Themas hiermit verzichten. Die nunmehr leichte Zugänglichkeit der Crotonsäure würden wir allerdings gern noch selbst zu einigen naheliegenden Reaktionen z. B. zur Darstellung des Crotonylocrotonäthers und der nach der Perkins'schen Reaktion zu erwartenden jedenfalls recht interessanten Säure ausbeuten.

Berlin, den 20. Juni 1878.

350. Hermann W. Vogel: Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes.

[Schluss. [1])]

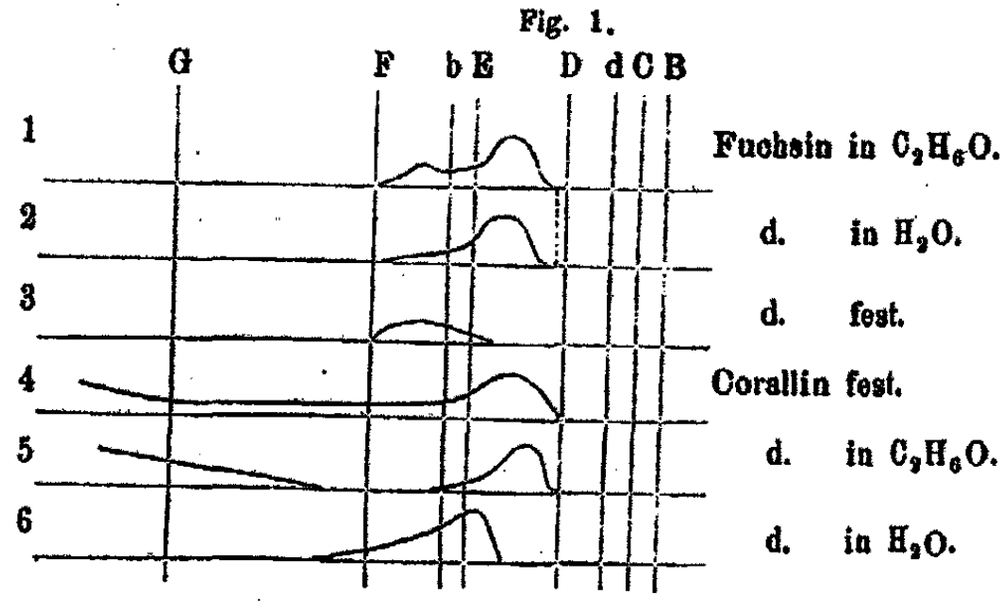
(Eingegangen am 25. Juni.)

II. Absorptionsspectra organischer Körper.

In noch auffälligerem Grade als bei unorganischen Körpern treten die Differenzen in der Absorption fester und gelöster Körper bei den organischen Farbstoffen hervor. Dieselben sind theils qualitativer theils quantitativer Natur. In letzterer Hinsicht kann die Regel aufgestellt werden, dass die Extinctionscoëfficienten der Farbstoffe in gelöster Form weit grösser sind als in fester. Leider sind hier numerische Angaben für feste Körper unmöglich, da die Feststellung der Schichtendicke des beobachteten festen Stoffes Schwierigkeiten bietet.

Eins der interessantesten Beispiele für die Verschiedenheit der Spectra eines Körpers in verschiedenen Aggregatzuständen gewährt das Fuchsin. Ich erwähnte bereits auf S. 622 dieser Berichte, dass die Absorption des festen Fuchsins sich durchaus anders darstellt als die der Lösung. Festes Fuchsin zeigt bei gewisser Dicke einen verwaschenen Streifen zwischen *E* und *F* (Fig. 1, Curve 3).

Fig. 1.



Fuchsin in Wasser gelöst giebt denselben Streifen wie die Lösung (Fig. 2 und 3) in Alkohol [2]), nur zeigt der Streif eine kleine Verschiebung im Sinne des Kundt'schen Gesetzes. Die Wellenlänge λ ergab sich in zwei gleich stark gefärbten Lösungen für die rothe Seite des Streifens bei Wasser zu 565, bei Alkohol zu 585. Der Streif ist nach Roth hin etwas schärfer begrenzt als nach Blau hin.

---

[1]) Die Publication dieses Schlusses verzögerte sich durch die Anfang Mai erfolgte Einreichung meiner Arbeit bei der Berliner Akademie der Wissenschaften, welche dieselbe im Maiheft ihrer Monatsberichte unter Beifügung lithographirter Figurentafeln in objectiver Darstellung veröffentlichen wird.

[2]) Ausser den bekannten Fuchsinstreif zwischen *D* und *E* giebt dieselbe noch einen zweiten sehr verwaschenen Streif zwischen *F* und *b*.

Noch auffälligere Unterschiede in der Absorption zeigt das Naphtalinroth unter verschiedenen Verhältnissen, wie ich bereits S. 622 dieses Jahrgangs der Berichte nachwies.

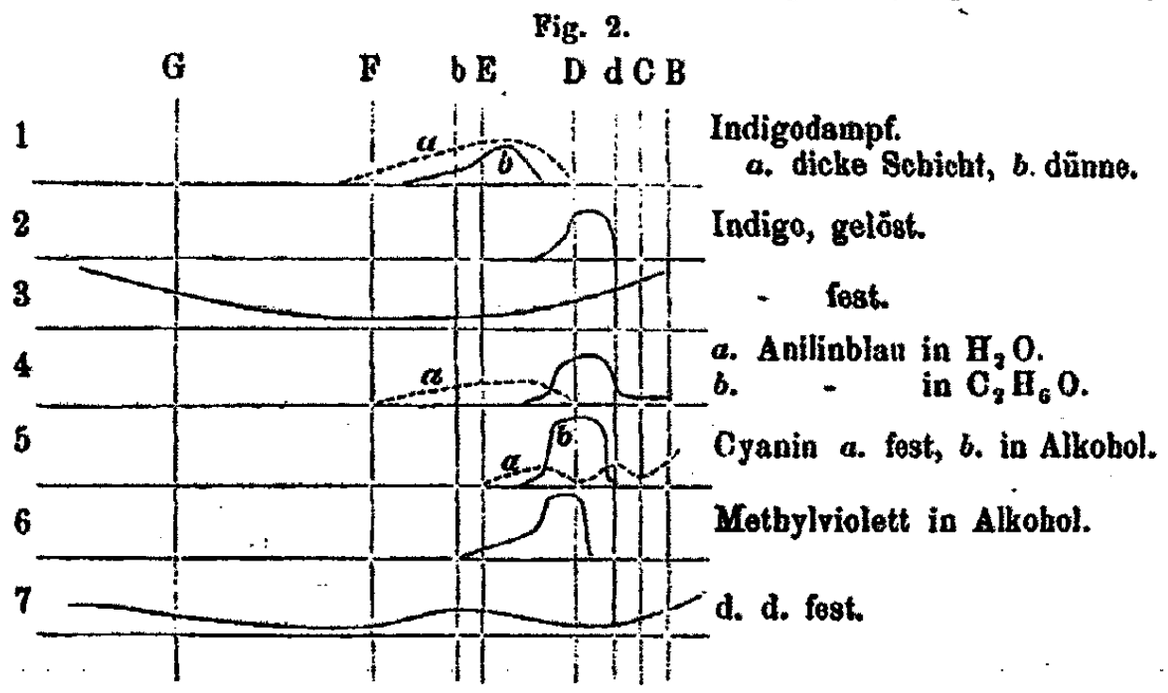
Weniger erhebliche Differenzen zeigt Corallin unter verschiedenen Umständen. Im alkalischen Zustande giebt es in alkoholischer Lösung einen dem sogenannten Fuchsinstreifen (Curve 1) sehr ähnlichen Absorptionsstreif (Curve 5), der jedoch links (nach Roth hin) schärfer abgegrenzt ist als der Fuchsinstreif, er setzt mit λ 585 intensiv ein und nimmt allmählig nach Grün hin ab bis λ 530, nachher zeigt sich ein schwacher Halbschatten, der sich bis *F* erstreckt.

In Wasser erscheint der Streif ganz bedeutend nach rechts gerückt, so dass er mit λ 550 einsetzt und sich allmählig nach *F* hin abschwächt (Curve 6). Die starke Verrückung des Corallinstreifs in Wasser ist in höherem Grade auffällig gegenüber der schwachen Verrückung in gleichem Sinne, welche der Fuchsinstreif in Wasser erleidet (vgl. Curve 2 und 3, Curve 5 und 6).

Festes Corallin zeigt noch den Streif des alkoholischen (Curve 4), dieser geht aber in eine continuirlich sich nach Blau hin abschwächende nach Violett hin wieder zunehmende Absorption über.

Indigo bietet insofern ein besonderes Interesse dar, als derselbe sich in festem, gelöstem und dampfförmigem Zustande untersuchen lässt. Schon bei gelinder Wärme giebt Indigo einen schönen, violetten Dampf, dessen Farbe an Joddampf erinnert und der in der That die gleiche Region des Spectrums wie dieser absorbirt (Fig. 2, Curve 1). In dünnerer Schicht zeigt sich ein verwaschener Absorptionsstreif bei *E*, es war mir aber nicht möglich in den Absorptionsschatten des Indigos Linien zu erkennen, selbst bei starker Dispersion (2 Prismen von 60°) und Anwendung einer kräftigeren Lichtquelle (Magnesiumlicht).

Fig. 2.



Das Spectrum des in Amylalkohol durch Erwärmen gelösten Indigos (Fig. 2, Curve 2) hat mit dem Spectrum des Indigodampfes keine

Aehnlichkeit, es zeigt den bekannten Streifen, der mit λ 630 ziemlich scharf einsetzt und in λ 590—570 allmählig abnimmt.

Indigschwefelsäure in Amylalkohol oder in Wasser gelöst zeigt genau denselben Absorptionsstreifen in genau derselben Lage wie Indigo in Amyl (Curve 2, Fig. 2); von einer Streifenverschiebung in der schwächer brechbaren Flüssigkeit bemerkt man nichts.

Fester Indigo und festes, indigschwefelsaures Kali zeigen eine continuirliche Absorption (Curve 3, Fig. 2) die im Roth, Gelb und Violett am stärksten, im Blau am schwächsten ist. Lässt man indigschwefelsaures Kali mit Gummi arabicum eintrocknen, so wirkt das Medium sehr merklich auf das Spectrum, indem alsdann der Absorptionsstreif der Lösung (Fig. 2, Curve 2) mit verwaschenen Rändern deutlich neben der continuirlichen Absorption sichtbar bleibt.

Eigenthümlich ist, dass der Absorptionsstreif des in der Farbe zwar ähnlichen, aber chemisch von Indigo höchst verschiedenen, in Wasser unlöslichen Anilinblaus (Triphenylrosanilin) in alkoholischer Lösung die gleiche Lage hat wie der Indigolösungsstreif (vgl Fig. 2, Curve 3 und 4b); nur erstreckt sich der Streif der Anilinblaulösung weiter nach Grün hin, ausserdem wird durch dasselbe das Roth merklich geschwächt. Der Absorptionsstreif des Anilinblaus steht dem des Rosanilins, des Naphtalinroths und Corallins weit an Intensität nach.

Verdünnt man eine concentrirte, alkoholische Anilinblaulösung mit Wasser, so ändert sich die Absorption sehr erheblich, der Absorptionsstreif auf D verschwindet, statt dessen tritt eine matte Absorption der Region zwischen D und F ein, die zwischen $D = E$ am stärksten ist (Fig. 2, Curve 4a). Im festen Zustande zeigt sich die Absorption wieder anders, sie wird zu einer zweiseitigen, continuirlichen, nur Hellblau wird fast ungeschwächt hindurchgelassen.

Das Cyanin zeigt in Amylalkohol ebenfalls einen mit dem Indigostreifen in Bezug auf Lage übereinstimmenden, ihn aber in der Intensität weit übertreffenden Absorptionsstreifen (Fig. 2, Curve 5b), der mit λ 630 scharf einsetzend bis λ 570 nur wenig, nachher aber rasch in seiner Intensität abnimmt. Das Roth wird (im Gegensatz zu der Anilinblaulösung) ungeschwächt durchgelassen.

In Wasser unter Alkoholzusatz gelöst zeigt Cyanin denselben Absorptionsstreif, nur im Sinne Kundt's mehr nach Blau hin gerückt (λ 620—565); auffällig war hierbei, dass die rothe Seite des Streifs eine stärkere Verschiebung erlitt, als die blaue.

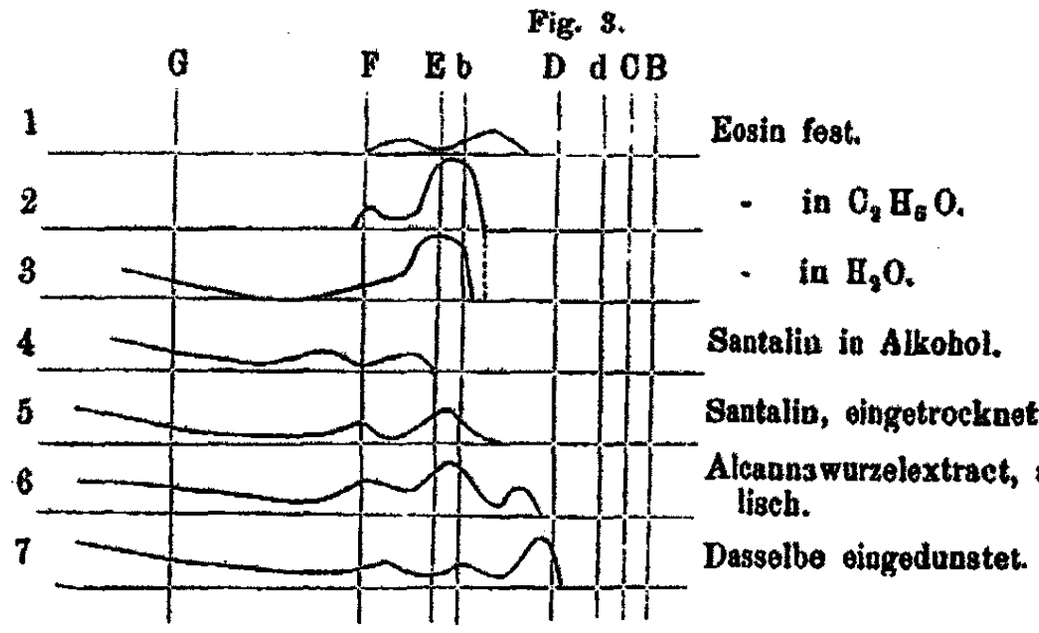
Festes Cyanin zeigt von dieser intensiven und charakteristischen Absorption nichts, sondern eine schwache Auslöschung des Roths und Grüns mit stärkerer Absorption von λ 640—610 und von λ 590—530, ausserdem eine merkliche Absorption des Indigos und Violetts [1]) (Fig. 2, Curve 5a).

[1]) Die Absorption im Blau und Violett ist in der Figur nicht angedeutet.

Nicht minder different ist die Absorption des festen und des in Alkohol gelösten Methylvioletts (vgl. Fig. 2, Curve 6 und 7). Hier zeigt sich in Lösung der bekannte ausserordentlich intensive Absorptionsstreif, der sich von λ 615 bis λ 570 ziemlich an Stärke gleich bleibt, dann allmählig bis 490 abnimmt; in der festen Substanz bemerkt man nur eine mässig starke Absorption des Grüns zwischen *D* und *F* und eine schwache Absorption des Roths und Violetts. Wasser mit alkoholischer Lösung des Methylvioletts versetzt liefert denselben Absorptionsstreifen in derselben Lage, ebenso die Lösung des Methylvioletts in Amylalkohol.

Eosin liefert ein gleich eclatantes Beispiel der Differenz der Absorption im festen und gelösten Zustande, im ersteren zeigt es 2 blasse, verwaschene Banden. Die erste λ 562—520 rechts von *E* geht durch einen Schatten in die zweite über (Fig. 3, Curve 1). Die alkoholische Lösung zeigt das bekannte Spectrum Fig. 3, Curve 2, aus einem höchst intensiven Streif λ 545—500 und einen viel schwächeren auf *F* bestehend. In Wasser gelöst zeigt es dasselbe Spectrum. Nur ist der zweite Streif viel undeutlicher, ausserdem zeigt sich eine Verschiebung nach Blau entsprechend der Kundt'schen Regel.

Fig. 3.



Sandelholzextract giebt eingedunstet einen rothen Anflug, der in starker Hitze glasig durchsichtig wird. In diesem Zustande zeigt er zwei verwaschene Banden ähnlich den Streifen der alkoholischen Purpurinlösung (Fig. 3, Curve 5), einen auf *b E*, den anderen auf *F*, in alkoholischer Lösung dagegen zwei verwaschene Banden rechts und links von *F* (Curve 4).

Alcannawurzelextract (alkoholisch) zeigt drei ausgezeichnete Absorptionsstreifen zwischen *F* und *D*, den stärksten auf *E b*, den zweiten auf *F*, den dritten auf *E* ¾ *D* (Fig. 3, Curve 6). In concentrirterer Lösung erkennt man noch einen schwachen Streif zwischen *D* und *d* (siehe meine practische Spectralanalyse S. 270). In der

eingedunsteten Masse erkennt man ebenfalls 3 Streifen, die gegen die der Lösung sehr merklich nach Roth hin verschoben sind, und in ihrer Intensität stark von den Streifen der Lösung abweichen. Der Streif bei *D*, der in der Lösung der schwächste ist, ist in der festen Substanz der stärkste, die beiden anderen treten nur undeutlich aus einer continuirlichen Absorption zwischen *D* und *F* hervor (Curve 7).

Von grünen Farbstoffen untersuchte ich das Aldehydgrün und das neu entdeckte Malachitgrün[1]); beide geben in alkoholischer Lösung genau dasselbe Spectrum und in wässriger und alkoholischer Lösung denselben Absorptionsstreif zwischen *C* und *D* in genau derselben Lage. Im Spectrum des festen Aldehydgrüns ist von demselben nichts zu bemerken, es zeigt sich nur eine continuirliche Absorption des Roth (s. auch meinen Artikel: Zur Kenntniss der Alizarinfarbstoffe und grünen Anilinfarben in diesem Heft).

Chlorophyll [d. i. Extrakt grüner Blätter auf einer Glastafel eingedunstet] zeigt genau dasselbe Spectrum als in alkoholischer Lösung. Diese bereits von Timiriazeff beobachtete[2]) Uebereinstimmung dürfte auf die Gegenwart noch anderer Stoffe zurückzuführen sein. Wie oben bei Besprechung des indigschwefelsauren Kalis bemerkt wurde, genügt ein Zusatz von etwas Gummi um in dem sonst continuirlichen Spectrum des festen Farbstoffs den Absorptionsstreifen der Lösung (Fig. 2, Curve 2) hervortreten zu lassen.

Von anderen Farbstoffen, die ich untersuchte, erwähne ich noch Carmin; dieses giebt im festen Zustande einen schwachen Streifen auf der *D*-Linie, an welchen sich eine nach Blau ansteigende continuirliche Absorption anschliesst; im gelösten Zustande die beiden bekannten intensiven Streifen zwischen *D* und *E*.

Purpurin, das in alkoholischer Lösung die bekannten beiden ausgezeichneten Banden, eine auf *F*, die andere auf *b E*, liefert, giebt im festen Zustande nur eine von Gelb nach Blau allmählig ansteigende continuirliche Absorption. Das Roth wird ungeschwächt durchgelassen.

Alkoholische Purpurinlösung, mit $C_2H_4O_2$ angesäuert, giebt die bekannten beiden Streifen auf *b*, *E* und *F*; dass dieselben sich in saurer, wässriger Lösung nicht zeigen, erwähnte ich bereits S. 622 dieser Berichte, wo ich auch schon den spectralen Unterschied der wässrigen und alkoholischen Lösung des Brasilins und Hämatoxylins erwähnte.

Stokes giebt an, dass Purpurin in Schwefelkohlenstoff gelöst 4 Streifen gebe[3]). Mir gelang es nicht dieselben zu sehen. Ich erhielt in der Schwefelkohlenstofflösung eines völlig reinen sublimirten Pur-

---

[1]) Siehe diese Berichte XI, 1236.
[2]) Diese Berichte VI, 828.
[3]) Journ. of the chem. Soc. XII, p. 21.

purins, welche ich Prof. Liebermann verdanke, nur die beiden Streifen auf *b E* und *F* und zwar (entgegen Kundt's Regel) in genau derselben Lage wie die Streifen in alkoholischer Lösung. Stark erhitzt liefert Purpurin einen gelben Dampf, den ich wiederholt mit starken Spectralapparaten im Magnesiumlicht prüfte. Ich konnte nur eine allmählig von Gelb, Grün nach Blau ansteigende, continuirliche Absorption darin wahrnehmen, ohne jede Spur von Linien oder Absorptionsstreifen.

Festes Alizarin (künstlich) lässt Gelb und Rothgelb am besten durch und absorbirt das äusserste Roth sowie die blaue Seite des Spectrums. Der Dampf desselben gab eine continuirliche Absorption, die von Gelbgrün begann und nach Blau allmählig anstieg. Gernez behauptet [1]) im mittleren Theil des Spectrums des Alizarindampfes „äquidistante" Linien gesehen zu haben. Ich konnte dieselben auch bei Anwendung zweier Prismen von 60° und Magnesiumlicht nicht entdecken und lasse es dahingestellt, ob eine Zersetzung in der Hitze und Bildung empyreumatischer Produkte die Reinheit des Spectrums getrübt hat, oder ob die Linien (ähnlich wie beim Schwefeldampf) nur in gewisser Temperatur sichtbar sind, die von mir nicht getroffen wurde. In alkoholischer Lösung zeigt neutrales Alizarin eine continuirliche Absorption der blauen Spectrumsseite.

Fasst man die Resultate dieser Untersuchungen zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Zwischen den Spectren, die ein Körper im festen, flüssigen (resp. gelösten) und gasförmigen Zustande giebt, existiren sehr erhebliche Unterschiede. Charakteristische Streifen, welche sich in einem Aggregatzustande zeigen, finden sich in dem anderen entweder nicht [2]) oder in merklich veränderter Lage resp. in merklicher veränderter Intensität oder verändertem Aussehen [3]) wieder. Dieselbe Absorption in festem wie in gelöstem Zustande zeigen Kupfervitriol und Chlorophyll.

2) Die Spectren, welche ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungsmitteln giebt, unterscheiden sich in manchen Fällen nicht [4]), in andern nur durch die Lage der Streifen [5]) in andern Fällen aber durch die totale Verschiedenheit ihres Charakters, so dass die Spectren keinerlei Uebereinstimmung zeigen [6]).

3) Die Kundt'sche Regel, dass die Absorptionsstreifen eines gelösten Körpers um so weiter nach Roth hin rücken, je stärker die

---

[1]) Compt. rend. XXIV, 465.

[2]) Beispiele: Chromalaun, Chlorkobalt, Jod, Brom, Fuchsin, Naphtalinroth, Indigo, Cyanin, Anilinblau, Methylviolett, Eosin, Carmin, Purpurin, Alizarin, Santalin.

[3]) Beispiele: Urannitrat, Kaliumpermanganat, Untersalpetersäure, Alcannaroth.

[4]) Beispiel: Purpurin in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Methylviolett und Indigs hwefelsäure in Wasser und Amylalkohol.

[5]) Blaues Cobaltchlorid, Fuchsin, Corallin, Eosin in Wasser und Alkohol.

[6]) Beispiel: Jod in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, Naphtalinroth, Anilinblau, Purpurin, Hämatoxylin, Brasilin in Wasser und Alkohol.

Dispersion der Flüssigkeit für die Region des Absorptionsstreifs ist, bestätigt sich in vielen Fällen nicht, in manchen Fällen rücken sogar die Absorptionsstreifen in der stärker brechenden Flüssigkeit nach Blau hin [1]), in andern Fällen zeigt sich ihre Lage in verschiedenen Medien unverändert [2]), in einigen Fällen beobachtet man eine sehr starke Verrückung im Sinne der Kundt'schen Regel, in andern Fällen für dieselbe Spectralregion eine sehr schwache, je nach der Natur des Farbstoffs [3]). Manche Streifen zeigen in verschiedenen Medien dieselbe oder nahezu dieselbe Lage, während andere gleichzeitig sichtbar und verschoben sind [4]).

4) Die Lage der Absorptionsbanden in den Spectren fester und gelöster Körper kann nur ausnahmsweise als charakteristisch für den betreffenden Körper gelten. Total verschiedene Körper zeigen Absorptionsbanden in genau derselben Lage [5]). Sehr nahestehende Körper zeigen unter gleichen Verhältnissen auffällige Verschiedenheiten in der Lage ihrer Streifen (feste Uransalze nach Morton und Bolton).

5) Der für Absorptionsspectren aufgestellte Satz: Jeder Körper hat sein eigenes Spectrum [6]), ist nur unter grossen Einschränkungen zulässig.

Die grosse Zahl polychroitischer Substanzen zeigen im festen Zustande verschiedene Farben und verschiedene Spectra, je nach-

---

[1]) Beispiel: Urannitrat in Wasser und Alkohol, blaues Chlorkobalt in Wasser und Alkohol.

[2]) Untersalpetersäure in Luft und Benzin, Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser, Alkohol und Amylalkohol, Purpurin in CS_2 und Alkohol. Nach Schluss meiner Untersuchungen ging mir die neueste Publikation Kundt's über denselben Gegenstand (Annal. d. Phys. und Chem. 1878, Heft 5, S. 34) zu. Auch Kundt hat gefunden, dass Lösungsmittel, die sich in Bezug auf Brechungsvermögen nahe stehen, seiner Regel nicht immer gehorchen, „so steht, wie er angiebt, bei Chlorophyll, Aether über Aceton, rückt dann bei Anilingrün, Cyanin und Fuchsin unter Alkohol und steigt bei Chinizarin darüber.“ Er modificirt deshalb seinen Satz und giebt ihm folgende Form: „hat ein farbloses Medium ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein andres, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher, als bei Benutzung des zweiten.“ Auch in dieser Form gilt aber der Satz nur für die wenigen, von Kundt untersuchten Farbstoffe, keineswegs für alle, wie die oben citirten Beispiele (Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser und Amylalkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol) zeigen.

[3]) Beispiel: Corallin und Fuchsin.

[4]) Beispiel: Urannitrat in Alkohol und Wasser, Cobaltoxyd im Glase und im Wasser, salpetersaures Uranoxydul in neutraler und oxalsaurer Lösung.

[5]) Festes Urannitrat und Kaliumpermanganat im Blau, Naphtalinroth und Corallin im Gelb, Indigo, Anilinblau und Cyanin im Orange, Aldehydgrün und Malachitgrün im Orange.

[6]) Moser in Poggendorff's Annal. Bd. 160, S. 177.

dem man sie in verschiedenen Richtungen betrachtet [1]), die meisten übrigen Körper zeigen im festen Zustande andere Spectra als in Lösungen und im letzteren Fall wieder verschiedene, je nach den Lösungsmitteln, und es ist die Frage, welches von diesen Spectren als das „eigene" Spectrum des Körpers anzusehen ist.

Der wichtigste Unterschied der Spectren einfacher Körper in glühendem Dampfzustande: Die Lage der Spectrallinien, hört für die Absorptionsspectren flüssiger und fester Körper auf, charakteristisch zu sein. Es sind aber auch die charakteristischen Unterschiede, welche die Spectren glühender Dämpfe zeigen, bei den Spectren flüssiger und fester Körper nicht zu erwarten. Es ist bekannt, dass Metalle die in Form glühender Dämpfe so auffällig verschiedene Spectren liefern, als glühende Flüssigkeiten oder glühende feste Körper, alle qualitativ dasselbe Spectrum zeigen, nämlich ein continuirliches, demnach können auch die Absorptionsspectren dieser Körper keine sonderlichen charakteristischen Unterschiede zeigen, wenn auch quantitative Differenzen in Bezug auf die absorbirten Farben vorliegen mögen. Zeigen diese bereits bekannten Daten, dass sich in Bezug auf einfache Stoffe die Gesetze, welche für die Spectren der Gase gelten, sich nicht auf die Spectren fester und flüssiger Körper anwenden lassen, so geben vorliegende Untersuchungen den Beweis, dass auch bei zusammengesetzten Körpern einfache Beziehungen zwischen den Spectren, welche sie in verschiedenen Aggregatzuständen zeigen, nicht existiren. Am reinsten wird sich das Spectrum eines Körpers zeigen, wenn derselbe gasförmig ist. In diesem Aggregatzustande sind die Schwingungen der Moleküle nicht durch Cohäsion behindert, wie in flüssigen, und in noch höherem Maasse in festen Körpern. Wir haben dieser Anschauung zu Folge bei festen Körpern die am wenigsten charakteristischen Spectren zu erwarten. Allerdings zeigt sich solches bei der Mehrzahl der untersuchten Körper. Es giebt aber Stoffe, die im festen Zustande ein reicheres und charakteristisches Spectrum zeigen als im gelösten, dahin gehören die Uransalze von denen (nach Morton) im festen Zustand jedes sein eigenthümliches Spectrum zeigt, während sie im gelösten Zustand mehrfach übereinstimmenden Spectren liefern, ferner die Dydimsalze nach Bahr und Bunsen.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen fusst die Absorptionsspectralanalyse nicht ohne Weiteres auf die Erkennung der Lage der Absorptionsstreifen eines Körpers, sondern vielmehr auf die Wandlungen der Spectren desselben Körpers unter Einfluss verschiedener Lösungsmittel und Reagentien.

---

[1]) Bahr und Bunsen wiesen nach, dass Didymnitratkrystalle in verschieden polarisirtem Licht verschiedene Spectra zeigen. Dieses ist auf einem Dichroismus der Dydimsalze zurückzuführen, der ohne Spectralanalyse, durch Beobachtung der Farbe allein, schwerlich bemerkt worden wäre.

Cyanin und Anilinblau geben z. B. in Alkohol gelöst ein sehr ähnliches Spectrum, in Wasser gelöst ein total verschiedenes (vgl. Fig. 2, Curve 4 und 5). Die Oxyhaemoglobinstreifen verschwinden mit reducirenden Reagentien, die ähnlich liegenden Carminstreifen nicht; der Streif des Brasilins verschwindet mit Essigsäure, der des Fucheins nicht [1]) die bekannten charakteristischen Alizarinstreifen treten nur in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Kali auf u. s. w. u. s. w.)

Charakteristischer wird die Lage der Streifen zur Erkennung eines Körpers, wenn derselbe mehrere Absorptionsstreifen zeigt. Aber auch hier geht man viel zu weit, wenn man aus der zufälligen Uebereinstimmung der Lage der Streifen zweier verschiedener Stoffe auf eine Ueberstimmung oder chemische Aehnlichkeit derselben schliessen will, wie solches in einzelnen Fällen, namentlich in Bezug auf Blut und Chlorophyll, geschehen ist [2]).

Erst wenn dieselben Streifen gleiche Intensitätsverhältnisse und unter Einfluss derselben Reagentien analoge Wandlungen zeigen, ist ein Schluss auf die Uebereinstimmung oder Aehnlichkeit betreffender Stoffe (in chemischer Hinsicht) gerechtfertigt.

Nachschrift. Die inzwischen publicirten Versuche des Hrn. Dr. v. Lepel über die Aenderungen der Spectren einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln [3]) alteriren meine Schlussfolgerungen in keiner Weise, im Gegentheil, sie bestätigen dieselben und liefern dafür neue interessante Belege.

---

351. Hermann W. Vogel: Zur Kenntniss der Alizarin-Farbstoffe und grünen Anilinfarben.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Alizarinblau. Eine Probe dieses neuerdings dargestellten Farbstoffs verdanke ich Hrn. Liebermann. Er löst sich unter NH_3 Zusatz mit indigblauer Farbe im Wasser und zeigte eine zweiseitige Absorption des Spectrums, die im Roth erheblich stärker erscheinten als im Dunkelblau (siehe Fig., Curve 1) und keinerlei Streifen erkennen lässt. Mit NO_3H übersättigt wird die Lösung ziegelroth und zeigt eine Absorption ähnlich der rothen Lacmustinctur mit einem starken Schatten im Grün, der bei *Eb* etwas heller erscheint und nach Indigo hin ansteigende, continuirliche Absorption (Curve 2). Amyl-

---

[1]) Siehe Vogel's praktische Spectralanalyse, Nördlingen bei Beck 1877, Seite 266, 272.

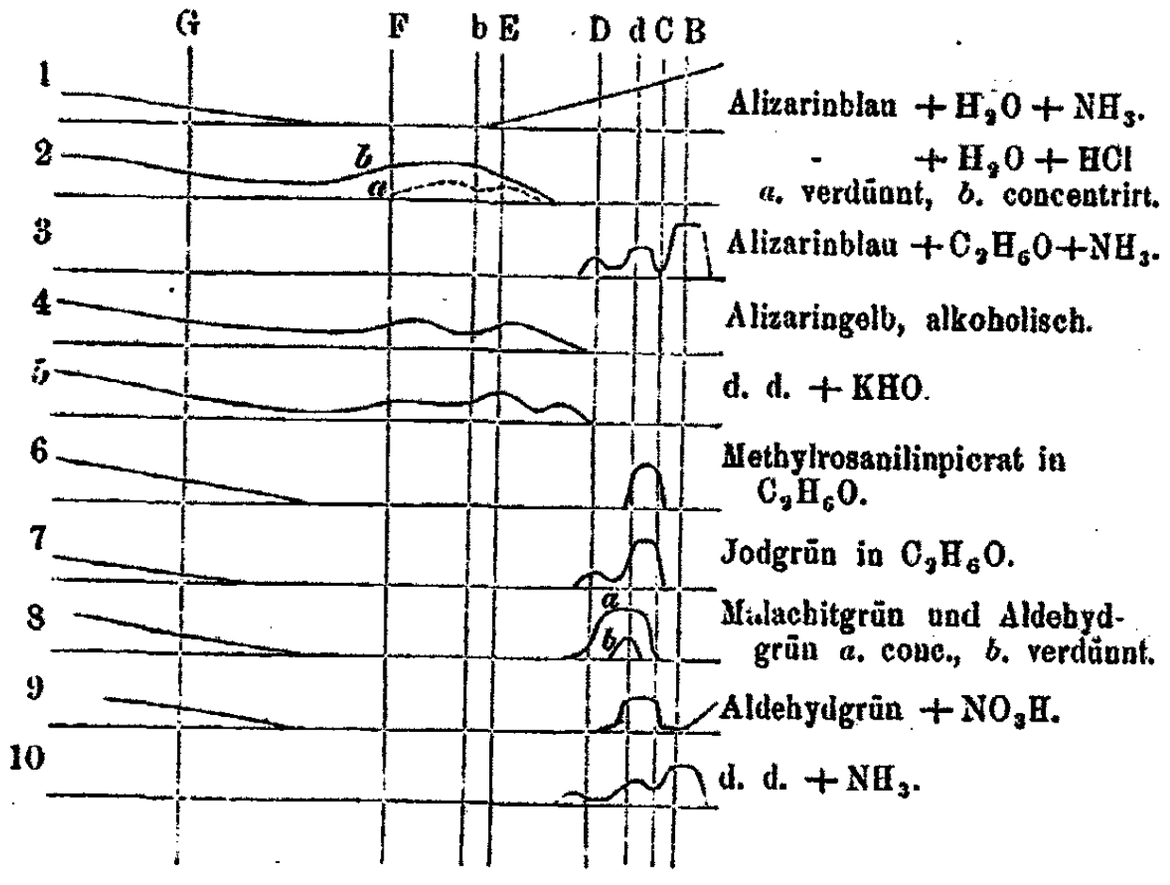
[2]) Siehe Liebermann, Berichte der Wiener Akademie 1876, S. 615 und Sachsse, Chem. Centralblatt 1876, S. 550.

[3]) Diese Berichte X, S. 1146.

alkohol extrahirt den Farbstoff aus saurer Lösung rasch, aus alkalischer nur schwierig.

Alkohol löst den Farbstoff im vollkommen neutralen Zustand mit violetter Farbe. Mit NH_3 versetzt wird die Lösung blau wie Kupfervitriollösung und zeigt im concentrirten Zustande eine continuirliche Absorption des rothen Spectrumendes, die beim Verdünnen mit Alkohol eine für Alizarinblau höchst charakteristische Spectralreaction liefert. Diese besteht in drei Streifen von denen der schwächste auf *D* und der zweite zwischen *d* und *C* bei Himmelslicht, der dritte an der äussersten Grenze des Roth gelegene stärkste nur bei intensivem Lampenlicht wahrnehmbar ist (siehe Curve 3), Anders wirkt KHO auf die alkoholische Alizarinblaulösung. Diese färbt sich damit schön kupfergrün urd absorbirt dann zweiseitig, am stärksten die rothe Seite des Spectrums, jedoch ohne Streifen zu zeigen. Die wässerige Lösung giebt dieselbe Reaction.

Behufs Nachweisung des Farbstoffs empfiehlt es sich, die gefärbten Zeuge mit verdünnter HCl zu erwärmen, den Farbstoff aus der sauren Lösung mit Amylalkohol zu extrahiren und diesem mit Alkohol und NH_3 zu versetzen, es offenbart sich dann dieselbe Reaction wie Curve 3. Neutrale alkoholische Alizarinblaulösung giebt eine Combinationder Spectren 2 und 3.



Alizarinorange (Nitralizarin), erhalten von Hrn. Liebermann, zeigt in alkoholischer Lösung eine starke Auslöschung des Blau und eine schwächere des Grün. Bei gewissem Concentrationsgrade erkennt man im Grün zwei sehr verwaschene Banden Curve 4. Mit NH_3 färbt

sich die Lösung röthlich und zeigt dann eine stärkere Absorption des Grün, mit NO_3H wird sie hellgelb und giebt alsdann eine einseitige Absorption der blauen Seite. Kalihydrat färbt die alkoholische Lösung des Alizaringelbs schön rosenroth und giebt dann eine continuirliche Auslöschung des Grün von *F* bis *D*, aus welcher deutlich zwei verwaschene Streifen hervortreten (Curve 5). Die wässrige Lösung des Farbstoffs wird mit Kali mehr gelbroth und zeigt einen streifenlosen homogenen Schatten im Grün ähnlich Curve 2. Die saure wässrige Lösung des Alizarinorange lässt sich leicht mit Amylalkohol extrahiren und giebt dann mit Alkohol und Kali versetzt die Reaction Curve 5. Aus gefärbten Zeugen extrahirt man es ähnlich wie Alizarinblau.

Die optischen Eigenschaften der bisher bekannten grünen Anilinfarbstoffe als Jodgrün, Methylrosanilinpicrat und Aldehydgrün habe ich in meinem Handbuch der praktischen Spectralanalyse kurz skizzirt. Neuerdings ist zu diesem noch ein anderer interessanter Farbstoff getreten, das Malachitgrün, welches durch Wechselwirkung von Benzotrichlorid und Dimethylanilin entsteht und von Hrn. Martius, dem ich die Probe verdanke, im Grossen dargestellt wird (diese Berichte XI, 1239).

Ich nahm die Gelegenheit war, die sämmtlichen genannten Farbstoffe neben einander optisch zu prüfen. Jodgrün- und Methylrosanilinpicrat ergeben als Salze derselben Basis in ihrem Verhalten unzweifelhafte Analogien. Beide zeigen in verdünnter alkoholischer Lösung einen Absorptionsstreif zwischen *d* und *C* (Curve 6 und 7). Jodgrün zeigt ausserdem einen schwächeren Streif auf der *D*-Linie (Curve 7), der mit der Verdünnung verschwindet. Verdünnt man die concentrirte alkoholische Lösung beider Farbstoffe mit Wasser, so erscheint der Absorptionsstreif etwas nach Grün hin gerückt (Unterschied von Aldehyd und Malachitgrün). 1 Tropfen Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung des Jodgrüns gegeben, bewirkt keine Streifenverschiebung (Unterschied von Aldehydgrün). Das grüne Picrat wird mit NO_3H mehr bläulich und der Streifen verbreitet sich etwas nach Gelb hin. Ein Tropfen NH_3 färbt Jodgrünlösung violett unter Bildung eines Streifs auf der *D*-Linie, das grüne Picrat zeigt diese Reaction nicht, es wird damit gelblich. Durch Zusatz von NH_3 zu der salpetersauren Farbstofflösungen kehrt die ursprüngliche Farbe und optische Streifenreaction allmälig wieder.

Malachitgrün zeigt in seinem optischen Verhalten auffallende Aehnlichkeit mit Aldehydgrün, weicht aber in seinem chemischen davon ab. Ersteres löst sich bedeutend leichter in Alkohol, die Lösung erscheint mehr bläulich als die des Aldehydgrüns. Beide geben in Alkohol gelöst und passend verdünnt genau dasselbe Spectrum. In höchst verdünnten Lösungen zeigt sich ein Streif auf der

d-Linie der sich in concentrirter Lösung verbreitert, ausserdem erscheint eine continuirliche Absorption des Blau (Curve 8). Der einzige Unterschied zwischen beiden Farbstoffen ist der, dass Aldehydgrün das Roth rechts und links vom Absorptionsstreif etwas stärker schwächt als Malachitgrün, bei letzterem erscheint dagegen der Absorptionsstreif wesentlich dunkler.

Zusatz von Wasser ändert bei beiden Farbstoffen die Lage der Absorptionsstreifen nicht (Unterschied von Jodgrün und Picratgrün). So ähnlich Malachitgrün dem Aldehydgrün in Bezug auf das optische Verhalten erscheint, so bestimmt unterscheiden sich beide durch das Verhalten zu Säuren; ein Tropfen HCl oder NO_3H zu alkoholischem Aldehydgrün gesetzt, bewirkt anscheinend keine Farbenänderung, dagegen bemerkt man in der salpetersäurehaltigen Lösung eine auffällige Verschiebung des Absorptionsstreif nach Rechts (Curve 9), während der Streifen des Malachitgrüns dadurch nicht die geringste Aenderung erleidet.

Ebenso verschieden ist das Verhalten beider Farbstoffe zu Ammoniak. Malachitgrün wird dadurch fast augenblicklich entfärbt. Aldehydgrün dagegen färbt sich damit allmälig blau unter Entstehung dreier verwaschener Streifen, deren letzterer im äussersten Roth liegt und nur bei sehr hellem Lampenlicht erkannt werden kann, der zweite Streif liegt zwischen *d* und *C*, der dritte schwächste bei *D* (Curve 10).

Aus gefärbten Zeugen lassen sich die gedachten Farbstoffe leicht mit Alkohol ausziehen und in der Lösung durch die beschriebenen Reactionen bestimmt erkennen.

Berlin, im Juni 1878.

---

352. R. Benedikt: Ueber Trinitroso- und Trinitrophloroglucin.

[Aus dem Laborat. für analyt. Chemie a. d. k. k. techn. Hochschule zu Wien.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Entdeckung des Dinitrosoresorcins durch Fitz[1]) und des Dinitrosoorcins durch Stenhouse und Groves[2]) machten die Existenzfähigkeit des entsprechenden Phloroglucinderivates im höchsten Grade wahrscheinlich. Die bei der Bereitung jener beiden Körper eingehaltenen Methoden sind jedoch für das Phloroglucin nicht anwendbar, da sie auf der Schwerlöslichkeit des Endproduktes in Wasser basiren, Nitrosophloroglucin aber wie sich im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, in Wasser leicht löslich ist. Ich habe

[1]) Diese Berichte VIII, 681.
[2]) Ebendaselbst X, 274.

mich vorläufig damit begnügt, sein neutrales Kalisalz in grösserer Menge darzustellen.

Je 10 Gr. Phloroglucin (1 Mol.) werden in 300 Cc. Wasser gelöst und mit 12 Gr. Eisessig (3 Mol.) versetzt. Dann kühlt man auf 8 — 9° C. ab [1]), bedeckt die Flüssigkeit mit einer dünnen Schichte Aether, um die Luft möglichst abzuhalten und setzt dann eine concentrirte, sehr gut gekühlte Lösung von salpetrigsaurem Kali zu, die 16 Gr. (3 Mol.) des reinen Salzes enthält.

Die Mischung wird sofort dunkelbraun und scheidet nach einigen Minuten grüne Krusten eines sauren Kalisalzes an den Gefässwänden aus. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Aetzkali und fügt Weingeist zu. Da fällt das neutrale Kalisalz in schön grünen, die Flüssigkeit voluminös erfüllenden Nadeln in nahezu reinem Zustande heraus. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man leicht 70 Procente der theoretischen Ausbeute.

Dieses Salz lässt sich nicht ohne grosse Verluste umkrystallisiren. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und mit Alkohol, dem man etwas Kalilauge zugesetzt hat, ausgefällt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO)_3(OK)_3$
C	21.97	22.00
N	12.95	12.83
K	35.46	35.84
O	—	29.33.

Das Trinitrosophloroglucinkalium ist in Wasser leicht löslich, schwer dagegen in verdünnter Kalilauge, ganz unlöslich in schwachem Alkohol. Es lässt sich ohne Zersetzung bis über 130° C. erwärmen, bei weiterem Erhitzen explodirt es. Ebenso giebt das Betropfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu heftigen Explosionen Anlass, ein Verhalten, welches besonders bei der Darstellung des weiter unten beschriebenen Trinitrophloroglucins zur grössten Vorsicht mahnt.

Ein Bleisalz des Trinitrosophloroglucins erhält man durch Fällen einer verdünnten Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker als gelben Niederschlag. Getrocknet stellt es ein leichtes, zimmtbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen mit der grössten Heftigkeit explodirt. Ein Körnchen von der Grösse eines Stecknadelknopfes verknallt schon mit der Stärke eines Pistolenschusses.

Das Nitrosophloroglucin kann durch vorsichtiges Zerlegen des mit Alkohol angerührten Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Bei weiterem Kühlen krystallisirt Phloroglucin aus.

in Freiheit gesetzt werden. Man filtrirt vom Bleisulfat ab und erhält beim Verdunsten der alkoholischen Lösung warzenförmig gruppirte Nadeln von Trinitrosophloroglucin, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen unlöslich sind.

So gering die Zahl der bis jetzt bekannten Nitrosoderivate von Phenolen ist, so deutet doch schon jetzt eine vergleichende Zusammenstellung auf ein bestimmtes Gesetz in Bezug auf die Anzahl der eintretenden Nitrosogruppen. Jede Hydroxylgruppe scheint nämlich einer Nitrosogruppe den Eintritt zu erleichtern.

In die Kohlenwasserstoffe (Benzol und Naphtalin) kann NO nur schwierig und auf Umwegen eingeführt werden.

Die einwerthigen Phenole: Phenol, Thymol, Naphtol nehmen leicht eine NO-Gruppe auf.

Die zweiwerthigen Phenole Resorcin und Orcin geben Dinitrosoderivate.

Das dreiwerthige Phloroglucin geht in Trinitrosophloroglucin über.

Trinitrophloroglucin. In ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (D = 1.40) und engl. Schwefelsäure wird gepulvertes Nitrosophloroglucinkalium in sehr kleinen Partien unter stetem Umrühren eingetragen. Es findet sofort eine lebhafte Oxydation statt, die sich beim Hinzufügen grösserer Mengen des Salzes zu heftigen Explosionen steigern kann.

Erbsengrosse Stücke entzünden sich auf der Oberfläche der Salpeterschwefelsäure und rotiren darauf als glühende Kugeln mit knisterndem Geräusch bis zu ihrer Auflösung umher.

Die Oxydation vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zuletzt scheiden sich gelbe Nadeln von Trinitrophloroglucin reichlich aus. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der beim Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

So dargestellt hat das Trinitrophloroglucin die Formel

$$C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O,$$

wie aus der folgenden Analyse erhellt:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$
H_2O	6.27	6.45
N	15.33	15.05.

Hrn. Professor Ditscheiner verdanke ich die Bestimmung der Krystallform.

Krystallform: Hexagonal, XY — YZ = ZX = 88°42'.

Beobachtete Flächen: 100 . 22$\bar{1}$. 10$\bar{1}$. 11$\bar{2}$.

	Beobachtet	Berechnet
100 . 1$\bar{2}\bar{2}$ =	68°42'	—
100 . 2$\bar{1}\bar{1}$ —	34°21'	34°21'
100 . 22$\bar{1}$ =	48°50	48°46
100 . 010 =	91°18	91°20
100 . 11$\bar{2}$ =	114°40	114°23
100 . 10$\bar{1}$ =	60°45	—

Fig. 1.

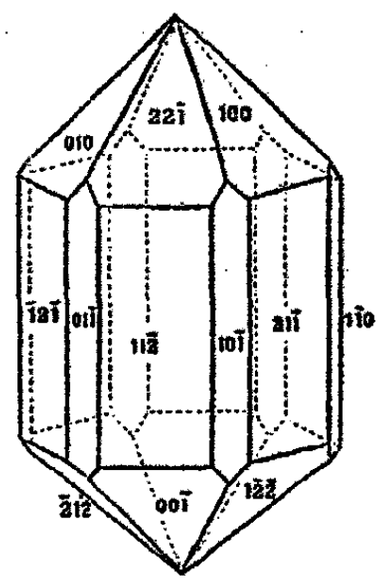
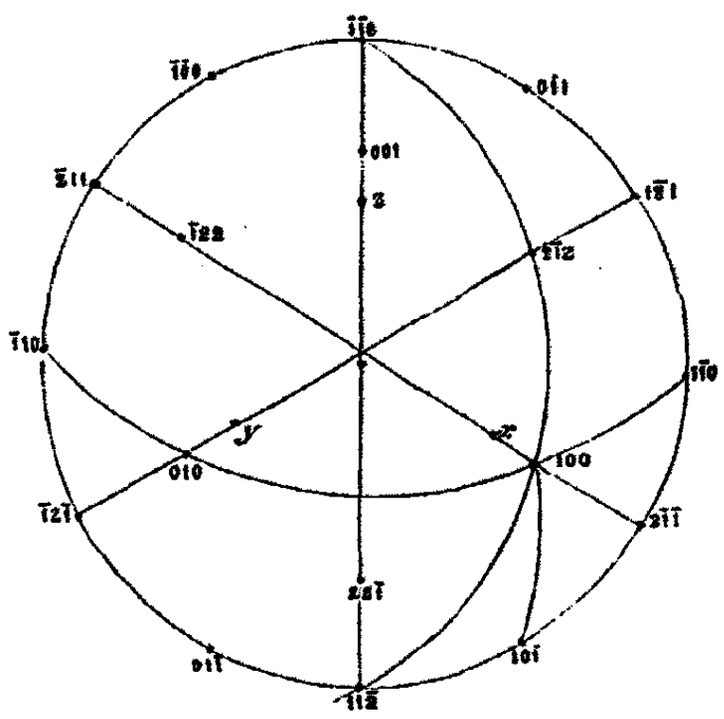


Fig. 2.



Trinitrophloroglucin verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird matt. Bei 130° beginnt es zu sublimiren, bei 158° schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, explodirt aber bei weiterem Erhitzen.

In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es erst bei hoh r Temperatur zerlegt. Es ist ähnlich der Pikrinsäure mit einem grossen Färbevermögen für thierische Faser begabt, nur giebt es sattere, schönere Töne als diese.

Das Trinitrophloroglucin giebt mit Cyankalium die Isopurpursäurereaction. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff scheint sich die der Pikraminsäure entsprechende Verbindung zu bilden. Derselbe Körper entsteht vorübergehend bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Bei weiterem Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit. Aus der entzinnten und in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre concentrirten Lösung konnte jedoch kein salzsaures Triamidophloroglucin ausgeschieden werden. Dasselbe scheint sich unter Bildung von Salmiak zersetzt zu haben.

Salze des Trinitrophloroglucins. Trinitrophloroglucin ist eine starke Säure, welche Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt und sich mit Basen zu drei Reihen von Salzen vereinigt, zu neutralen, einfach und zweifach sauren. Alle sind explosiv.

Die Kalisalze entstehen durch Absättigung zweier Moleküle der Säure mit 1, 2 oder 3 Molekülen kohlensauren Kalis. Man arbeitet in möglichst concentrirter wässeriger Lösung.

Das neutrale Kalisalz $C_6(NO_2)_3(OK)_3$ besteht aus orangerothen, oft zolllangen, diamantglänzenden Nadeln. Es ist so wie das folgende wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
K	30.98	31.25

Das einfach saure Kalisalz $C_6(NO_2)_3(OK)_2OH$ ist tiefgelb gefärbt und nicht so glänzend wie das neutrale.

	Gefunden	Berechnet
K	23.10	23.19

Das zweifach saure Salz $C_6(NO_2)_3(OK)(OH)_2 + H_2O$ bildet lange, sehr feine, seidenglänzende, schwefelgelbe Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und matt werden.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.99	5.67
K	12.01	12.33

Um bei der Bestimmung des Kalis in diesen Salzen kleine Explosionen und dadurch bedingte Verluste zu vermeiden, ist es nöthig, einen grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung anzuwenden. Die Nitroverbindung zerlegt sich dann während des Abrauchens der Schwefelsäure vollständig ruhig. Auch kann man den Kaligehalt mittelst Platinchlorid bestimmen.

Alle drei Kalisalze sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Das neutrale Ammonsalz verhält sich wie das entsprechende Kalisalz.

Das Barytsalz entsteht beim Zusatz von Barytwasser zu einer wässerigen Trinitrophloroglucinlösungs. Es besteht aus mikrokopisch kleinen, schwefelgelben Nädelchen, die selbst in siedendem Wasser unlöslich sind.

Bleizucker giebt in einer wässerigen Lösung der Säure einen amorphen, flockigen Niederschlag von Trinitrophloroglucinblei.

Correspondenzen.

353. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebigs Annalen (Bd. 192, 1, 2,) fasst Hr. E. Wroblewski seine Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate, durch welche er zu dem Schluss geführt wird, dass je zwei unter einander identische Ortho-, zwei Meta- und ein Paradisubstitutionsprodukt des Benzols existiren, zusammen. Hr. Wroblewski hat diese Resultate bereits in vorläufigen Mittheilungen in den Berichten (Bd. VII—X) veröffentlicht.

Hr. K. Kraut theilt mit, dass er durch Kochen von Cuminalkohol mit Zinkstaub am Rückflusskühler ein Cymol erhalten habe, welches sich als vollkommen identisch mit dem gewöhnlichen Cymol erwies. Ferner erwähnt Hr. Kraut, dass er in manchem Cuminöl Aethylalkohol aufgefunden habe; dass namentlich altes Cuminöl nach dem Abdestilliren des Cymols und Cuminols einen dickflüssigen Rückstand hinterlässt, welcher an kochende Kalilauge etwas Cuminsäure abgiebt und ein Condensationsprodukt des Cuminalkohols zu sein scheint

$$C_{20}H_{26}O = 2C_{10}H_{14}O - H_2O;$$

dass ferner Cymolschwefelsäure am besten, wie Müller empfiehlt, mit warmer nicht rauchender Schwefelsäure zu bereiten sei und dass endlich das cymolschwefelsaure Barium leicht schon bei 100° wasserfrei wird.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatow beschreiben eingehend die in den Berichten (X, 270) kurz erwähnten Chlorderivate des Benzols. Ebenso sind den Mitgliedern die Hauptthatsachen der Untersuchung des Hrn. Stempnewski über die Darstellung des Glycols, sowie der des Hrn. Th. Wilm über das Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen Kaliumcyanat durch die Petersburger Correspondenz (X, 975 und 1740) bekannt.

Hr. E. Erlenmeyer macht einige Bemerkungen über die Darstellung des Aethylens, des Aethylenbromids und des Glycols. Er empfiehlt jetzt nach seinem früher angegebenen Verfahren bei der Aethylendarstellung eine Mischung von 1 Thl. Weingeist und 2 Thl. Schwefelsäure nachfliessen zu lassen. Die Bromirung des Aethylens betreffend hält er seine früheren Angaben aufrecht. Das Glycol (und Monacetin) stellt er nach dem Vorgange von Atkinson dar und beschreibt genau das dabei zu beobachtende Verfahren. Zugleich bespricht er die Methoden von Demole und von Zeller u. Hüfner.

Im Journal für praktische Chemie (No. 6 und 7) beschreibt Hr. C. Clewing Verbindungen der Pyrotraubensäure mit schwefligsauren

Alkalien und Erden, die er dargestellt hat, um daraus einen Schluss auf die Constitution der Pyrotraubensäure zu ziehen. Reine Brenztraubensäure verbindet sich mit neutralem schwefligsauren Natron zu $C_3H_3NaO_3 . NaHSO_3 + H_2O$, welche Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden auskrystallisirt. Aus einer zwischen 130—160° siedenden unreinen Pyrotraubensäure erhielt er nach längerer Zeit grosse Krystalle von der Zusammensetzung

$$C_3 H_3 NaO_3 . NaHSO_3 + \tfrac{3}{2} H_2 O.$$

Aus der conc. Mischung von neutralem Kaliumsulfit mit überschüssiger Säure erhielt er stark lichtbrechende Octaëder $C_3 H_4 O_3 . KHSO_3$, die beim Kochen ihrer wässerigen Lösung unter SO_2-Entwickelung sich zersetzen und in einen dicken Syrup sich verwandeln. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach längerer Zeit das Salz

$$C_3 H_3 KO_3 . KHSO_3 + H_2 O.$$

Ein dem ersten Kaliumsalz entsprechendes Natriumsalz erhielt er mittelst saurem schwefligsauren Natrons $C_4 H_4 O_3 . NaHSO_3$. Mit saurem schwefligsauren Kalium bildet die Pyrotraubensäure in conc. Lösung das Salz $C_3 H_4 O_3 . KHSO_3$, in verdünnter Lösung

$$C_3 H_3 KO_3 . KHSO_3.$$

Ein sehr beständiges Kalksalz erhielt Hr. Clewing durch Einleiten von SO_2 in ein Gemisch von pyrotraubensaurem und kohlensaurem Kalk bis zur Lösung und Verdunstenlassen in feinen Nadeln von der Zusammensetzung $(C_3 H_3 O_3)_2 Ca + Ca(HSO_3)_2 + 3H_2O$. Aus verdünnter Lösung erhielt er zwei Salze

1. $(C_3 H_3 O_3)_2 Ca + 4C_3 H_3 O_3 . Ca . HSO_3 + 24 H_2 O$

und

2. $Ca(HSO_3)_2 + 4C_3 H_3 O_3 . Ca . HSO_3 + 15H_2O$.

Das Strontiumsalz hatte die Zusammensetzung

$$C_3 H_3 O_3 . Sr . HSO_3 + 5H_2 O,$$

das Bariumsalz, welches ursprünglich als dicker Syrup hinterblieb, und erst durch Kochen mit Wasser krystallisirt erhalten wurde, hatte die Zusammensetzung $C_3 H_3 O_3 . Ba . HSO_3$. Alle diese Salze sind ziemlich beständig.

Hr. J. W. Gunning hat durch Versuche constatirt, dass bei fäulnissfähigen inficirten Stoffen die Fäulniss nur bei Gegenwart von Sauerstoff eintritt. Er hat mit zugeschmolzenen Glasapparaten operirt und dieselben theils luftleer, theils mit Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt angewendet.

Hr. H. Ost hat durch neuere Versuche seine frühere Angabe bestätigt gefunden, dass die von ihm beschriebene Oxytrimesinsäure, welche eine rothe Eisenreaction giebt, rein und nicht, wie Hr. C. L. Reimer behauptet, ein Gemenge von Oxytrimesinsäure mit β-Phenoldicarbonsäure gewesen sei und der letzteren diese Reaction verdanke.

Ein Gehalt an Dicarbonsäure sei leicht nachweisbar und chemisch reine Oxytrimesinsäure rufe die Rothfärbung auch hervor.

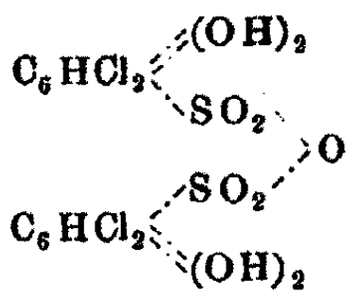
Hr. N. F. Merril hat gefunden, dass Trimethylphenylammoniumjodid beim Erhitzen in einem trockenen Salzsäuregasstrom sich leicht spaltet in salzsaures Dimethylanilin und Jodmethyl.

Hr. R. Herrmann theilt seine Untersuchungen über die Atomvolumen und spec. Gewichte organischer Verbindungen mit.

Hr. R. Fresenius giebt eine eingehende Beschreibung einer Analyse der warmen Quellen zu Schlangenbad.

Hr. G. Reinhard hat Sulfurylchlorid auf Resorin und Aethylenalkohol einwirken lassen. Aus Resorcin, welches in absolutem Aether gelöst war, und zu welchem das Sulfurylchlorid in berechneter Menge tropfenweise zufloss, erhielt er Monochlorresorcin, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, bei 89° schmilzt, doch schon bei 75° zu sublimiren beginnt und bei 255 — 256° siedet. Von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Chlor und salpetriger Säure zersetzt und bildet eine harzige klebrige Substanz. Mit Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Lösung, die beim Erwärmen sich bräunt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung. Es giebt ein Kaliumsalz $C_6H_3Cl(OK)_2$. Durch Schmelzen mit Kali konnte ein Trihydroxylderivat nicht dargestellt werden. Mit Brom liefert es Monochlordibromresorcin, welches in feinen seidenglänzenden, bei 105° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Mit Chlorbenzoyl wurde die Benzoylverbindung erhalten, die unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether ist und bei 98° schmilzt.

Mit der doppelten Menge Sulfurylchlorid wurde das Bichlorresorcin dargestellt. Es ist sehr leicht löslich, krystallisirt aus Wasser in leicht verwitternden rhombischen Prismen, schmilzt bei 77° und siedet bei 249°. In seinen Reactionen verhält es sich wie das Monochlorresorcin. Mit Brom giebt es Dichlormonobromresorcin, seidenglänzende, bei 100° schmelzende Nadeln, mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung, farrenkrautartig gruppirte, bei 127° schmelzende, mikroskopische Prismen. Mit Sulfuryloxychlorid giebt es eine eigenthümliche Verbindung $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9$, welche Hr. Reinhard als



auffasst, eine in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Substanz, die sich dagegen in Kalilauge und Kaliumcarbonat leicht löst und durch Säuren nicht wieder fällbar ist. Durch Lösen in Kaliumcar-

bonat, Zersetzen mit Salzsäure und Ausziehen der zur Trockene verdampften Lösung mit absolutem Weingeist erhielt Hr. Reinhard die freie Sulfosäure $C_6 H Cl_2 (S O_3 H) (O H)_2$ als weisses, in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, das durch Sulfuryloxychlorid wieder in das Anhydrid und Wasser zurückverwandelt wird. Durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser wurde das Barytsalz

$$(C_6 H Cl_2 (O H)_2 S O_3)_2 Ba$$

gewonnen. Dasselbe Salz entsteht auch durch Versetzen der Lösung des Anhydrids in Kaliumcarbonat mit Chlorbarium.

Das Trichlorresorcin entsteht erst nach längerem Erwärmen des Dichlorresorcins mit Sulfurylchlorid am Rückflusskühler und bildet feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die leicht in Weingeist und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen, bei 83° schmelzen und unter bedeutender Zersetzung sublimiren. Durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Resorcinlösung entsteht unter geeigneten Verhältnissen ebenfalls ein Trichlorresorcin, welches bei 73° schmilzt, welches jedoch in allen seinen Reactionen sich gleich verhält dem auf ersterem Wege gewonnenen, so dass Hr. Reinhard beide für identisch hält und die Verschiedenheit der Schmelzpunkte einer Verunreinigung derselben zuschreibt. Mit Eisenchlorid giebt es eine tief weinrothe Färbung. Sulfurylchlorid wirkt auf das Trichlorresorcin erst bei 160° im geschlossenen Rohr ein, es konnte jedoch das erwartete Tetrachlorresorcin nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Die Benzoylverbindung $C_6 H Cl_3 (O C_7 H_5 O)_2$ entsteht erst beim Erwärmen des Trichlorresorcins mit Benzoylchlorid und schmilzt bei 133°.

Auf das Glycol wirkt Sulfurylchlorid in der Art ein, dass sich $C_2 H_4 \begin{cases} O S O_2 Cl \\ O H \end{cases}$ bildet, das durch kaltes Wasser nicht verändert wird, durch heisses Wasser dagegen in Salzsäure, Schwefelsäure und Glycol zerlegt wird. Durch Kaliumcarbonat entsteht ein leicht zersetzliches Kaliumsalz $C_2 H_4 \begin{cases} O S O_3 K \\ O H \end{cases}$.

Hr. Kolbe hat an sich selbst Versuche angestellt, ob der anhaltende Genuss kleiner Mengen Salicylsäure nachtheilige Folgen habe. Er trinkt seit einem halben Jahre jeden Tag etwa 1 Liter Wasser, welches $\frac{1}{10}$ pCt. Salicylsäure gelöst enthält und hat bis jetzt nicht die geringsten üblen Folgen verspürt.

Im Archiv der Pharmacie (Juni) giebt Hr. Werner an, Amylalkohol im Chloroform aufgefunden zu haben und glaubt die Ursache des häufiger vorkommenden Erbrechens beim Anästhesiren dieser Verunreinigung zuschreiben zu sollen.

Hr. E. Buri theilt Versuche über das ätherische Oel von Thymus Serpyllum mit. Er fand darin als Säure Essigsäure nebst einer ge-

ringen Menge einer höheren Fettsäure, dem Geruch nach wahrscheinlich Buttersäure, ferner zwei phenolartige Oele, von denen sich das eine, 3 pCt. der Gesammtmenge des ätherischen Oels betragend, aus der alkalischen Flüssigkeit mit Aether sich ausschütteln liess, das andere in viel geringerer Menge darin vorkommende erst nach dem Ansäuern. Das erstere ist ein dem Thymol ähnlicher Körper (aber erstarrt selbst bei —10° noch nicht), das Kalium- und Bleisalz der Sulfosäure zeigten sich amorph und gaben mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Das Kaliumsalz der Sulfosäure lieferte mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt ein gelbes, in Wasser wenig lösliches, bei 45° schmelzendes Chinon.

---

354. H. Schiff, aus Turin, den 21. Juni 1878.

Für Thialdin und Carbothialdin sind im Laufe der letzten Jahre verschiedenartige Constitutionsformeln vorgeschlagen worden. Zur Entscheidung zwischen denselben hat J. Guareschi (Accad. dei Lincei, Ser. 3, Vol. 2) angefangen die Oxydationsprodukte dieser Körper zu studiren und er bedient sich dazu verdünnter wässriger Lösungen von Kaliumpermanganat. Letzteres oxydirt 2 procentige Lösungen von Carbothialdin vollständig und unter Wärmeentwickelung. Der Schwefel wird gänzlich in Schwefelsäure und in Kaliumsulfat umgewandelt und ausserdem entsteht reichlich Blausäure, Kohlensäure und Essigsäure. — Eine mit Eisenchlorid versetzte Lösung von Carbothialdin bildet in der Kälte nach kurzer Zeit, in der Wärme aber sogleich Eisensulfocyanat. — Da nun Sulfoharnstoff und seine Substitutionsderivate dieses Verhalten nicht zeigen so scheint hierdurch angedeutet, dass das Carbothialdin nicht als Sulfoharnstoffderivat betrachtet werden kann. Ein solches würde bei Behandlung mit Salzsäure wieder Sulfoharnstoff liefern, während das Carbothialdin unter diesen Umständen Schwefelkohlenstoff entstehen lässt. Wird eine überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung von Carbothialdin mit Eisenchlorid versetzt, so setzt die Lösung sehr bald ein weisses Krystallpulver ab, während die Flüssigkeit Aldehydgeruch annimmt und reichlich Eisenchlorür enthält. Das Krystallpulver besteht aus der von Zeise als Hydranzotin beschriebenen Verbindung

$$NH_2 . CS . S \cdots S . CS . NH_2,$$

wovon 70 pCt. der theoretischen Menge erhalten wird. Auf Zersetzung von Sulfocarbaminsäure könne auch die Bildung der Sulfocyansäure und der Blausäure zurückgeführt werden. Guareschi betrachtet hiernach das Carbothialdin mit E. Mulder als Sulfocarbamat eines Diäthylidenammoniums, nach der Formel:

$$H_2N \cdots CS \cdots S \cdots N(CH \cdots CH_3)_2.$$

Zwei Moleküle zerfallen mit $4H_2O + Cl$ gerade auf in

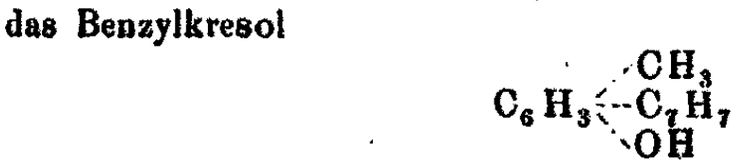
$$H_2N:CS.S-S.CS.H_2N + 2NH_4Cl + 4C_2H_4O.$$

Der Umstand, dass die Oxydation keine Sulfosäure ergeben, spreche schon an und für sich gegen die Annahme, dass Schwefel oder SH mit den Aethylidenen verbunden sei. — Anders verhält sich das Thialdin; es ergiebt ebenfalls Schwefelsäure und Essigsäure, zugleich aber gegen 90 pCt. des Kaliumsalzes einer Disulfosäure

$$C_2H_4S_2O_6K_2.$$

Diese Säure ist noch nicht näher untersucht und es ist daher bis jetzt noch nicht entschieden, ob sie mit einer der bekannten Disulfosäuren von dieser Zusammensetzung identisch oder nur isomer ist. — Thialdehyd vom Schmelzpunkt 45—46° wird etwas schwieriger oxydirt als Thialdin; es bildet sich etwa 20 pCt. eines Kaliumsalzes, welches nach vorläufigen Versuchen mit dem aus Thialdin erhaltenen identisch zu sein scheint. — Auch complicirter zusammengesetzte organische Schwefelverbindungen werden durch Kaliumpermanganat, wenn nöthig in gelinder Wärme, leicht zersetzt und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. So erhielt Guareschi mit Sulfoharnstoff, Oxysulfobenzid und Diphenylsulfoharnstoff die theoretisch erforderliche Menge von Schwefelsäure und er schlägt desshalb dieses Verfahren als Methode zur q antitativen Bestimmung des Schwefels vor. — Taurin wird nur sehr schwierig durch das Permanganat oxydirt und es wurde nur etwa die Hälfte des Schwefels als Schwefelsäure erhalten.

Paternò und Mazzara (Soc. di scienze nat. di Palermo) haben das Benzylkresol



erhalten, indem sie Benzylchlorür in Gegenwart von Zink auf Kresol einwirken liessen. Oelige Flüssigkeit, welche bei 40 mm Druck bei 260—265° kocht. Bei gleichem Druck kocht das Acetylderivat bei 245—246°. Mit Natrium und Kohlensäure behandelt, entsteht die entsprechende Säure, welche aus kochendem Wasser in oberhalb 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Parodi und Mascazzini (Gazz. chim.) geben jetzt eine mehr ins Einzelne gehende Darstellung ihrer schon in früheren Correspondenzen erwähnten Methoden, um Zink und Blei aus Mineralien oder Legirungen elektrolytisch abzuscheiden und in dieser Form quantitativ zu bestimmen. Sie geben noch an, dass auch Antimon aus der Lösung des Chlorürs in Ammoniumtartrat oder aus seinen Sulfosalzen, sowie auch Eisen aus der Lösung des Chlorids in Ammoniumbioxalat auf einer Platinanode elektrolytisch in compakter Form abgeschieden werden könne, ohne jedoch bezüglich letzterer Metalle jetzt schon genauere Angaben mitzutheilen. Das elektrolytisch abgeschieden reine Eisen besitzt den Glanz des geschmiedeten Nickels und bleibt an der

Luft lange Zeit unverändert. Es wird nur langsam von kalter Salzsäure angegriffen, aber in Berührung mit einem Platindraht rasch von der Säure gelöst.

S. Barilari (Gazz. chim.) hat beobachtet, dass weingeistige Lösungen von Schwefelammonium, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, monoklinen Schwefel absetzen.

P. Freda (Annuario della Scuola d'agric. di Portici) hält es für nöthig in einer sieben Seiten langen Notiz mitzutheilen, mit welchen Vorsichtsmassregeln, und unter welcher Form er den Schönbeinschen Versuch der Erzeugung von Ammoniumnitrat bei der Verdampfung des Wassers, ausführt.

G. Bizio veröffentlicht eine Analyse des Mineralwassers von Pejo im Trientinischen und vergleicht die Resultate mit denjenigen der früher von ihm ausgeführten Analysen der Quellen von Recoaro.

J. Giglioli füllt fünfzehn Seiten des Annuario della Scuola agraria di Portici mit der Darlegung von Versuchen über die Einwirkung der verschiedenartigsten Oxydationsmittel auf concentrirte Mannitlösungen bei höhere Temperatur und meist unter höherem Druck. Er findet, dass nach diesen Einwirkungen die Lösungen in häufigen Fällen schwach reducirend auf alkalische Kupfertartratlösungen wirken. Die Gährungsproben geben in der grössten Anzahl der Fälle unbestimmte Resultate. Trotzdem wird in allen Fällen Bildung von Glykose angenommen, ohne dass für das wirkliche Vorhandensein derselben gültige Beweise geliefert werden. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über frühere Versuche zur Oxydation des Mannits sind gänzlich unberücksichtigt geblieben.

Italien verbraucht jährlich etwa 30 Millionen Kilogramm Tabak wovon nur etwa der sechste Theil im Inland erzeugt wird. Da nun das Land sehr günstige klimatische Bedingungen für die Ausdehnung des Tabaksbaues darbietet, so hat das Handelsministerium die Versuchsstationen veranlasst, Versuche in dieser Richtung in grösserem Maassstabe anzustellen. L. Ricciardi (Turin) hat nun eine erste Reihe von Analysen veröffentlicht, betreffend die Zusammensetzung von 20 Tabaksorten, welche unter verschiedenen Wachsthumsbedingungen und auf verschiedenartiger Düngungsweise von den Versuchsstationen in Rom und in Modena erzeugt worden sind (Annali di Agricoltura di Torino, vol. XXI). Ausser dem Habitus und dem Gewicht der Blätter, ist der Gehalt an Wasser, Asche, löslichen Aschebestandtheilen, Kalisalzen und an Nikotin beachtet worden. Der geringste Nikotingehalt wurde in einer Havanasorte (1.62 pCt.) der grösste (5.99 pCt.) in einer Sorte Virginia Orenoco gefunden. Im Mittel beträgt er bei den verschiedenen Sorten gegen 4 pCt. Die Bestimmung wurde nach einer von L. Schlösing angegebenen Methode ausgeführt.

355. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Theophilus Redwood in Lower Clapton (England). Verfahren und Apparat um Leuchtgas zu entschwefeln und dem Volumen nach zu vermehren durch Behandlung mit glühenden Erdsulfaten bei Gegenwart von Wasserdampf und bei durch einen Exhaustor vermindertem Druck. (D. P. v. 2. Dec. 1877.) Beim Verlassen der Vorlagen wird das Gas zunächst von Staub und den schweren Theertheilen gereinigt. Dies geschieht durch den Condensator von Pelouze und Audouin oder mittelst eines cylinderförmigen Apparats, der in Folge raschen Rotirens bewirkt, dass die Theertheile „durch Erschütterung" zusammenlaufen und so sich abscheiden. Das Gas gelangt alsdann in Röhren, die mit Ei-grossen Gypsstücken angefüllt sind und auf Kirschrothgluth erhitzt werden. Durch dieselben wird es mittelst eines Exhaustors gezogen. Dadurch, dass es in Folge dessen unter geringerem als Atmosphärendruck steht, vermag es eine höhere Temperatur auszuhalten ohne an Leuchtkraft einzubüssen. Zugleich mit dem Gase tritt eine geringe Menge überhitzten Wasserdampfs in die Röhren. Hierdurch soll eine Volumenvermehrung des Gases bis auf 20 pCt. und nicht nur keine Verringerung, sondern eine Erhöhung der Leuchtkraft erreicht werden. Zugleich sollen alle diejenigen Schwefelverbindungen nahezu vollständig abgeschieden werden, welche nicht in Form von Schwefelwasserstoff vorhanden sind.

Rog. Will. Wallace und Carl Fried. Claus in London. Anwendung des Gaswassers zur Fabrikation von Kaliumcarbonat und anderen Salzen. (Engl. P. 2842 v. 25 Juli 1877.) Wenn Ammoniaksalze aus Gasflüssigkeit dargestellt werden, so wird diese einer Dampfdestillation unterworfen. Da die ammoniakalischen Dämpfe nicht allein Ammoniak, sondern auch Ammoniakcarbonat und -sulfid enthalten, so werden bei ihrer Absorption durch Säuren Kohlensäure und Schwefelwasserstoff frei, Gase, die bisher höchst lästig waren. Die Erfinder machen dieselben nun in folgendem Fabrikationsverfahren nutzbar. Durch Lösungen von Schwefelkalium oder -natrium, die aus den Sulfaten oder durch Zersetzung mit Bariumsulfid erhalten sind, werden die Gase in Thürmen hindurchgeleitet, wie sie im Engl. P. 272 v. 20. Jan. 1877 (cf. diese Ber. XI, 263) beschrieben sind. Die Sulfide werden in Carbonate verwandelt und man erhält fast reines Schwefelwasserstoffgas, welches zu schwefliger Säure verbrannt wird. Die Carbonatlösung wird eingedampft; die schweflige Säure zur Fabrikation von Schwefelsäure oder durch Einleiten in Schwefelammonium zur Darstellung von Ammoniumhyposulfit benutzt.

Nach einem anderen Verfahren lassen die Erfinder die ammoniakalichen Dämpfe, bevor sie zur Sättigung von Säure dienen, durch Schwefelkaliumlösung gehen. Durch Zersetzung mit dem Am-

moniumcarbonat entsteht Kaliumcarbonat und Schwefelammonium, welches gasförmig aus der heissen Flüssigkeit entweicht und mit zu dem Säuresaturator geht. Der so erhaltene Schwefelwasserstoff wird wie oben verwerthet.

Eine dritte Methode besteht darin, dass die alkalischen Sulfide mit der rohen Gasflüssigkeit vermischt werden. Hierbei bleibt das Kaliumcarbonat in der rückständigen Flüssigkeit, aber verunreinigt mit Kaliumsulfocyanat.

Die Erfinder beanspruchen ferner noch die Anwendung des so erhaltenen Schwefelwasserstoff zur Reinigung der Säuren von Arsen, sowie zur Fällung von Kupfer, Silber und Blei aus ihren Lösungen. Endlich beanspruchen sie für die Reduction der Alkalisulfate mittelst Kohle die Construction von Oefen aus Bauxit.

Alex. Angus Croll in London. Fabrikation von Aluminiumsulfat. (Engl. P. 2884 v. 28. Juli 1877.) Die Verbesserungen bestehen darin, dass neben dem Ofen ein Raum angebracht ist, welcher mehrere Chargen Thonschiefers aus jenem aufnehmen kann, damit die in dem Röstproduct aufgespeicherte Wärme länger in demselben enthalten bleibt und es für die Einwirkung der Schwefelsäure geeigneter macht. Ein anderer Theil der Erfindung bezweckt die Zerkleinerung des Aluminiumsulfatkuchens, was durch Sprengung mittelst Schiesspulver geschieht.

Hugh Mc. Culloch Drummond in Irvine und Will. J. A. Donald in Glasgow. Fabrikation chromsaurer Salze. (Engl. P. 2594 v. 5. Juli 1877.) Das feingepulverte Chromerz (100 Gewth.) wird mit Kalk (250 Th.) und Kalium- oder Natriumsulfat (125 bezw. 100 Th.) unter Hinzufügung von Schwefelsäure (40 Th.) geglüht. Durch letzteren Zusatz entsteht Kaliumbisulfat (nachdem doch wohl der Kalk den ihm gebührenden Theil Schwefelsäure genommen hat Ref.), welches das Chromerz zersetzt.

Charles Stuart Gorman in Irvine. Fabrikation von Kalium- und Natrium-Chromat. (Engl. Pat. 2781, v. 21. Juli 1877.) Bei dem gebräuchlichen Verfahren der Darstellung der Alkalichromate entstehen Verluste durch Verflüchtigung der Alkalisalze infolge der hohen Temperatur, und dadurch, dass viel Chromoxyd in den Abfällen und Rückständen bleibt. Der Erfinder vermeidet diese Verluste dadurch, dass er zunächst wie gewöhnlich das Chromerz mit Kalk und Potasche mischt und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, Rothglut, calcinirt. Wenn die Calcination nahezu vollendet ist, wird die Charge aus dem Ofen gezogen. Nach dem Abkühlen wird sie mit einer weiteren Menge von 10 bis 20 pCt. Potasche oder der äquivalenten Menge von Soda oder von Kalium- oder Natriumhydrat, oder einem Gemisch beider versetzt und wiederum erhitzt, aber bei

weit niedrigerer Temperatur, bei 425—650° C. Alsdann wird das Chromoxyd leicht in Chromsäure übergeführt.

Nach einem zweiten Verfahren mischt der Erfinder 300 Th. Chromerz mit 200 Th. Aetzkalk und 358 Th. kohlensauren Kalk oder der äquivalenten Menge Barium- oder Magnesiumcarbonat. Dies Gemisch wird bei einer viel höheren Temperatur, als bisher gebräuchlich, bei Weissgluth; in einem Siemens-Ofen erhitzt. Wenn Eisen und Chrom in Sesquioxyd umgewandelt sind, so wird die Masse (5 bis 6 Centner) herausgezogen und mit etwa 240 Pfd. Potasche oder der äquivalenten Menge von Kaliumsulfat oder Soda oder kaustischem Kali oder Natron entweder in festem oder flüssigen Zustande vermischt. In letzterem Falle werden noch 50—100 Pfd. Aetzkalk hinzugefügt. Alsdann wird in einem rotirenden Ofen bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, 400—650° C., wiederum erhitzt.

R. M. Daelen in Heerdt bei Neuss. Verfahren zur Reduction geschmolzener Eisenerze in der Bessemerbirne. (D. P. 1485, v. 8. August 1877.) Der Erfinder hat früher schon versucht durch Einführung von kalten Eisenerzen in den Converter Flussstahl darzustellen. Das jetzt vorgeschlagene (wie es scheint, noch nicht im Grossen ausgeführte) Verfahren besteht darin, die in einem Schmelzofen irgend welcher Art umgeschmolzenen flüssigen Eisenerze in den Converter zu leiten, um dieselben durch die dem Eisenbade entströmenden reducirenden Gase zu reduciren.

James Mason in Witney. Behandlung von Kupfererzen. (Engl. P. 2984, v. 4. Aug. 1877.) Die Behandlung der armen Kupferkiese aus den Bergwerken von Rio Tinto, Tharis und San Domingo ist weiter nichts als ein Verwitterungsprocess, indem die Kiese in Haufen gebracht der Einwirkung von Luft und Wasser ausgesetzt werden. Das löslich gewordene Kupfererz wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung auf Cementkupfer verarbeitet.

Ein zweites Patent (Engl. P. 2992, v. 6. Aug. 1877) führt aus, dass die nach dem eben erwähnten Verfahren behandelten Pyrite besonders gut geeignet zur Darstellung von Schwefelsäure seien und beansprucht die Gewinnung derselben daraus.

In einem dritten Patent (Engl. P. 2993, v. 6. Aug. 1877) beschreibt Mason die weitere Behandlung der Röstrückstände. Dieselben werden zunächst mit angesäuertem Wasser behandelt, um das Kupfer auszuziehen, welches durch das Rösten in einen löslichen Zustand übergeführt worden ist. Alsdann werden die Rückstände wieder calcinirt um noch darin vorhandenen Schwefel völlig zu entfernen, und können nun auf Eisen verarbeitet werden. (Alle diese drei Patente würden nach dem Deutschen Patentgesetz wohl kaum ertheilt worden sein).

Farnham Maxwell Lyte. Behandlung gemischter Erze. (Engl. P. 633, v. 15. Febr. 1877. Das pulverisirte Erz wird mit Salzsäure erwärmt. Zink, Eisen u. s. w. gehen in Lösung, während Chlorsilber und Chlorblei grösstentheils unlöslich vorhanden sind. Die Lösung wird heiss abgegossen; beim Erkalten krystallisirt Chlorblei aus. Die Flüssigkeit dient wiederholt zum Auflösen von Chlorblei und Chlorsilber. Durch Einführung von Zink in die mit den auskrystallisirten Chloriden gemischte Flüssigkeit wird alles Blei und Silber metallisch gefällt. Die Zinkchloridlösung wird mit Kalk gefällt und der Zinoxydniederschlag wird in Ziegel geformt und verhüttet.

Farnham Maxwell Lyte in London. Behandlung silberhaltiger Erze. (Engl. P. 2807, v. 23. Juni 1877.) Die gepulverten Erze werden erst calcinirt, um Schwefel und Arsen zu entfernen, dann mit Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Nach dieser „Sulfatation", d. h. nachdem alle ausziehbaren Metalle in schwefelsaure Salze umgewandelt sind, wird die Masse mit einer Mischung von Salzsäure oder Schwefelsäure und Kochsalzlösung behandelt, und zwar zunächst mit nur wenig Kochsalz, so dass auf 10 SO_3 1 Cl kommt. Dann wird, wie der Erfinder gefunden hat, nur das Kupfer gelöst. Wird darauf die Kochsalzmenge vergrössert und noch Salzsäure hinzugefügt, so wird alles Blei nebst Silber nach dem Patent v. 15. Febr. 1877 gelöst. Aus diesen Lösungen wird das Kupfer durch Eisen, Blei und Silber werden durch Zink gefällt. Etwa vorhandenes Gold bleibt beim Muttergestein.

A. Drouin in Paris und **José de Bayeres de Torres** in Valladolid. Verfahren zur Kupfer- und Silbergewinnung auf nassem Wege durch Behandlung der mit Braunstein gerösteten Erze mit Säuren und einer Lösung von Kochsalz oder ähnlich wirkenden Salzen bei Zusatz von Braunstein. (D. P. 1577, v. 22. Nov. 1877.) Das im Vorhergehenden ausgedrückte Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Chlornatriums, Schwefelsilber aufzulösen, d. h. das Silber als Chlorsilber in Lösung zu bringen. Man hat dies bisher in der Silbergewinnung in der Art benutzt, dass die mit der Salzlösung befeuchteten Erze bei hoher Temperatur geglüht wurden, wodurch infolge der Verflüchtigung von Chlorsilber ein beträchtlicher Verlust entstand. Die Erfinder haben nun gefunden, dass, wenn das Erz mit einer Salzlösung behandelt wird, welche mit einer Mineralsäure versetzt ist, das Silber schon in der Kälte in Chlorsilber umgewandelt wird und als solches in Lösung geht. Die Reaction wird noch befördert durch Zusatz von Braunstein. Das Kupfer wird durch dieselbe Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher nach dem vollständigen Auslaugen der Erze das Silber durch Kupfer, dieses durch Eisen gefällt wird. Enthalten die Erze Schwefel, Arsen oder Antimon, so werden sie vor der Behandlung mit der sauren Kochsalzlösung geröstet, am besten unter Zusatz von Braunstein.

Actiengesellschaft der Rheinbergwerke in Paris. Geschlossener Ofen für metallurgische und chemische Zwecke mit mechanischer Schürvorrichtung zur Einführung von Gebläseluft oder Gasen. (D. P. 1487, v. 17. Aug. 1877.) Der hauptsächlich für die Eisenerzverhüttung bestimmte Ofen beruht darauf, dass in einem kreisrunden Schmelzraume eine kreuzförmige Rührharke mit centraler senkrechter Axe innerhalb des zu schmelzenden oder zu reducirenden Materials sich dreht, und zugleich die Ausströmungsöffnungen für die Gebläseluft enthält, welche entweder atmosphärische Luft oder ein dem Zwecke entsprechendes Gas ist. Ohne Anwendung der Illustration würde eine nähere Beschreibung weitläufig und schwer verständlich sein.

Simon Davey in Rouen. Verbesserungen in der Fabrikation von Schiessbaumwolle. (Engl. P. 2832, v. 25. Juli 1877.) Die Schiessbaumwolle wird mit Kaliumbichromat getränkt; durch Behandlung mit Bleilösung kann die Chromsäure noch besser fixirt werden. Da die Masse sich nicht durch Reibung entzündet, wie es nach dem Tränken mit Kaliumchlorat der Fall ist, so soll sie zu Sicherheitszündern dienen, die durch Behandlung mit Paraffin, Collodium, Bienenwachs, Kautschuk u. dgl. wasserdicht gemacht werden können.

Eustache Carey Prentice in Stowmarket. Behandlung von Schiessbaumwolle. (Engl. P. 2468, v. 20. Juli 1877.) Um Schiessbaumwolle wasserdicht zu machen und deren Explosionsfähigkeit zu verringern, tränkt Erfinder dieselbe in eine Lösung von Bienenwachs in Benzin.

Die Frau Lefebvre in Paris hat ein Engl. P. (2866, v. 26 Juli 1877) auf einen Wetteranzeiger erhalten, welcher die allbekannte Eigenschaft des Kobaltchlorids die Hygroskopicität der Luft anzuzeigen, benutzt; Papier wird mit einer hygroskopischen (in der Specification: hygrometrischen) Substanz wie Glycerin, Chlorcalcium oder Chlornatrium und mit Kobaltchlorid getränkt.

Thomas Ross in Capstadt. Gewebe zum Filtriren von Chemikalien. (Engl. P. 2858, v. 26. Juli 1877.) Gewöhnliches Filtrirpapier wird mit einem Muslin-Gewebe oder -Netz bedeckt. Dasselbe wird mittelst Eiweiss und durch den Druck erwärmter Eisen (Plätteisen oder Walzen) auf dem Papier befestigt. Das Gewebe kommt beim Filtriren mit der Glaswand des Trichters in Berührung. Dadurch erhält das Filter grössere Stärke; es verhindert die Adhäsion des Papiers an die Trichterwand, in Folge dessen die Flüssigkeit durch die gesammte Fläche des Filters dringen kann. Selbst schleimige Flüssigkeiten lassen sich dadurch rasch filtriren.

S. H. Johnson in London. Verfahren und Vorrichtungen zur Darstellung von Glucose aus Getreide. (D. P. 1346 v. 3. August 1877.) Der Erf. nennt dasjenige Getreide „durchdringlich“, welches in eine

Form gebracht ist, dass es leicht durch alle Schichten Dampf durchlässt. Solches Getreide (z. B. Reis) wird zunächst mit zweiprocentiger Salzsäure getränkt. Hierbei verliert es die stickstoffhaltige Substanz, Fusel- und ätherischen Oele, welche mit der überschüssigen Flüssigkeit aus dem eigenthümlich geformten Bottich abgelassen werden. Alsdann wird es mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirt. Dann lässt man wieder verdünnte Säure in das Getreide eindringen und behandelt es in eigenthümlich construirten emaillirten Metallgefässen mit Dampf, der unter einem gewissen Druck steht, bis die Masse flüssig wird. Dann kühlt man die andere in Behälter gebrachte Masse rasch ab, die Säure wird mit Kreide neutralisirt und man dampft ein. Die zur Entfernung des Fusels und der Proteïnstoffe benutzte Salzsäure lässt sich auch durch andere Säuren ersetzen.

Otto Braun in Berlin. Verfahren, Wolle unter Anwendung von Wasser, Alkohol und Aether zu entfetten. (D. P. 1554 vom 3. Nov. 1877.) Durch eine eigenthümliche Combination von Gefässen, die ihren Inhalt durch mit Hähnen versehene Röhren in das die Wolle enthaltende Auslaugegefäss entsenden, wird bewirkt, dass aus der Wolle zuerst der Schweiss und ein Theil des Schmutzes mit Wasser entfernt wird, dass das Wasser durch Alkohol, der Alkohol durch Aether verdrängt, durch ferner durchfliessende Aether das Fett weggenommen, der Aether durch Alkohol, dieser wieder von Wasser verdrängt wird.

Will. James Bonser in London wendet zur Conservirung von Fleisch etc. (Engl. P. 2882, v. 28. Juli 1877) zugleich antiseptische Mittel und Kälte an, indem er das Fleisch der Einwirkung von Luft aussetzt, welche durch Berührung mit Eis oder Kältemischungen abgekült ist; zugleich befinden sich in die Kältekammern Gefässe mit Bimstein, Kohle oder dgl. Stoffen, welche eine gewisse Menge schwefliger Säure zu absorbiren vermögen und diese infolge der Circulation der Luft allmälig wieder entlassen; oder schweflige Säure wird direct in die Kältekammern eingeführt.

Elijah Hunter in Leeds. Antikesselsteinmittel. (Engl. P. 2855 v. 26. Juli 1877.) Der Erf. bringt in den Kessel eine Mischung von Soda 91 Pfd., Carraghen-Moos 11½ Pfd., Catechu 17 Pfd., Wasser 55 Gallones, — alles Stoffe, deren Anwendung alles Antikesselsteinmittel durchaus nicht unbekannt ist.

P. Egide Marie Koch in Antwerpen. Conservirung von Nahrungsmitteln. (Engl. P. 2801 v. 23. Juli 1877.) Die Nahrungsmittel, roh, gekocht, gesalzen, geräuchert, wurde in eine Lösung von Natrium- oder Calciumbisulfit, welche auch mit Natriumacetat, oder Borax oder Salicysäure versetzt sein kann, eingetaucht und dann in einem horizontalen Cylinder dem Druck eines sauerstofffreien Gases

ausgesetzt. Als solches dient Luft, welche durch Ueberleiten über erhitztes metallisches Kupfer oder Eisen desoxygenisirt ist. Die Stoffe werden dann in Gefässe gebracht, die vorher luftleer gemacht oder mit entsauerstoffter Luft angefüllt sind.

John Henry Johnson taucht zur Conservirung thierischer Stoffe und Nahrungsmittel (Engl. P. 3000, v. 7. Aug. 1877) dieselben in eine Lösung von gelatinöser Fluorborsäure (boracic fluoride). Es scheint dies die durch Absorption von Borfluorid in Wasser entstehende Säure ($3H_2O.2F_3B$) zu sein, die mit Gummi und Zucker vermischt worden.

Joannis Nootenboom in Rotterdam. Künstliche Butter. (Engl. P. 2709 v. 14. Juli 1877.) Der Erf. benutzt Rinder- oder Schaffett. Dieses wird zwischen horizontalen Walzen zerdrückt und fällt in ein im Wasser hängendes Sieb; letzteres wird durch Dampf auf 170° erhitzt. Der flüssig gewordene Theil fällt in das Wasser. Dann werden dem Wasser 3 Pfd. Magnesia oder Magnesiumcarbonat auf 1 Gr. Fett zugesetzt. Nachdem das Fett damit gewaschen ist, wird es mit 30—40 pCt. Milch und sodann in der Wärme mit 50 pCt. Butter versetzt.

Hippolyte Mège in Paris Künstliche Butter. (Engl. P. 2731 v. 16. Juli 1877.) Das frische Fett wird zunächst durch hohle Walzen zerdrückt. Das daran sitzenbleibende Fett wird durch Einführung von Dampf öfters abgeschmolzen. Das Fett fällt in ein Gefäss mit Wasser. Zu 200 Kg. Fett wird der kleingeschnittene Magen eines Schafes und soviel Salzsäure und saurer phosphorsaurer Kalk gesetzt, dass ein künstlicher Verdauungssaft gebildet wird. Die Mischung wird auf eine der Körperwärme naheliegende Temperatur von 45—50° gebracht bei (100° wird die Fettsubstanz zu Talg). Nachdem diese künstliche Verdauung eine Stunde angehalten hat, steigt ein gelbes Liqidum von angenehmen butterartigem Geruch an die Oberfläche. Dies wird abgezogen und bei 45° mit $\frac{1}{4}$ pCt. Kochsalz versetzt, welches die Abscheidung einer geringen Menge eines als Ferment wirkenden Stoffes bewirkt. Nach dem Klären lässt der Erf. die Masse in geeigneten Gefässen bei einer Temperatur von 25° krystallisiren. Der noch flüssige Theil wird sodann von dem festen abgepresst. Das „Margarin" wird bei einer Temperatur von 20° noch flüssig in einem Butterfass mit 12 bis 20 pCt. Rahm vermischt, welchem $\frac{1}{1000}$ Natriumbicarbonat und $\frac{1}{100}$ Kuheuter zugesetzt wird. Nachdem die Masse eine halbe Stunde lang gebuttert worden ist, lässt man abkühlen und fest werden. Dann wird die Masse noch einmal durch Walzen zerquetscht, um eine geringe Menge Milch auszuscheiden. Alsdann wird sie für den Vertrieb geformt. Das vorher auskrystallisirte Stearin wird gebleicht und zu Kerzen geformt. (Es ist dies die weitere Ausbildung eines schon früher Hrn. Mège ertheilten Patents, Engl. P. v. 17. Juli 1869.)

Bemerkung. — Die Berichterstattung über die in den Vereinigten Staaten ertheilten Patente hat seit einiger Zeit unterbrochen werden müssen, da die Herausgabe der „Official Gazette" des dortigen Patentamts, welche Zeitung von dem Berichterstatter benutzt wurde, wegen Erschöpfung der zu ihrer Herstellung bestimmten Mittel einstweilen sistirt worden ist.

Berichtigung:

Jahrg. XI, Heft 10, Seite 1199, Zeile 16 v. o. lies: „Aethylidenargentamine=Aethylidenammoniumnitrat" statt „Aethylidenargentamin, Aethylidenammoniumnitrat".
- - 10, - 1199, - 21 v. o. lies: „wasserhaltig" statt „wasserfrei".
- - 10, - 1209, - 8 v. o. lies: „Barth" statt „Heintz".

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juli 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.