Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

1878

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

11/N

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ELFTER JAHRGANG.

BERLIN
FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG
HARRWITZ UND GOSSMANN
1878.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ELFTER JAHRGANG.

JULI — DECEMBER.

BERLIN
FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG
HARRWITZ UND GOSSMANN
1878.

Sitzung vom 8. Juli 1878.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich die Herren Prof. Dr. Panum aus Kopenhagen und Dr. Hermann Römer aus Manchester.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Gustav Kothe in Mühlhausen [Thüringen] (durch A. Michaelis und O. Hensgen);

A. Messaschmidt, H. Schmidt, } Univ.-Laborat. Strassburg i. E. (durch R. Fittig und G. Schultz);

C. A. Lobry de Bruyn in Leiden, Houtstreat 5 (durch A. P. N. Franchimont und R. Nietzki);

Siegfried Hamburger, Berlin, Alexanderstr. 29 (durch C. Liebermann und J. H. Jäger);

D. A. Louis, Research Laboratory, Royal College of Chemistry, South Kensington S.W. London (durch W. R. Hodgkinson und A. J. Greenaway).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Franz Ullik. Chemische Untersuchung der Therme des Wildbads Gastein (Sep.-Abdr. vom Verf.)

Derselbe. Ueber die Darstellung des Siliciums auf elektrolytischem Wege und eine Verbindung des Cers mit Silicium. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

Derselbe. Mineral-chemische Untersuchungen. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

Derselbe. Der Ullmannit von Waldenstein in Kärnthen. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

Derselbe. Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

Derselbe. Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze. (Sep.-Abdr. v. V.)

Derselbe. Ueber Molybdänsäure und ihre Verbindungen.

Derselbe. Ueber zwei Mineralien aus Krain. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

G. Brügelmann. Chemisch-analytische Untersuchungen. Inaug.-Dissert. Wiesbaden 1877. (Vom Verf.)

Derselbe. Kalk, Strontian und Baryt in einem neuen, dem krystallisirten Zustande. (Sep.-Abdr.)

Derselbe. Krystallisirtes Zinkoxyd aus salpetersaurem Zinkoxyd, zugleich als neues Beispiel von Hemimorphismus. (Sep.-Abdr.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

356. W. Thörner und Th. Zincke: Untersuchungen über Pinakone und Pinakoline.

III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

α-Benzpinakolin. Unter diesem Namen haben wir (diese Berichte XI, 68) eine Verbindung $C_{26}H_{20}O$ beschrieben, welche sich neben dem gut charakterisirten isomeren β-Pinakolin bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzophenon bildete, deren Reinheit uns indessen nicht ganz unzweifelhaft erschien.

Weitere Versuche haben in der That ergeben, dass dieser Körper trotz des constant bleibenden Schmelzpunktes keine einheitliche Verbindung, sondern augenscheinlich ein Gemenge von α- und β-Pinakolin ist. Wir haben jetzt das α-Pinakolin auf einem anderen Wege dargestellt und, wie wir glauben, in völlig reinem Zustande erhalten. Dasselbe entsteht neben grösseren Mengen von Pinakon bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Zink in der Wärme auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon, doch ist die Ausbeute unter allen Umständen eine geringe.

Lässt man die Einwirkung nur kurze Zeit andauern, so bildet sich fast nur Pinakon; lässt man zu lange einwirken, so finden sich stets grössere Mengen von β-Pinakolin, dem Endprodukt der Einwirkung, vor.

Das α-Pinakolin krystallisirt mit dem Pinakon zusammen in anscheinend einheitlichen, von dem reinen Pinakon nicht zu unterscheidenden Nadeln; der Schmelzpunkt ist ungefähr der des Pinakons (185—190°), beim Erkalten bleibt indessen die geschmolzene Masse nicht flüssig, sondern wird je nach der Menge des vorhandenen Pinakolins mehr oder weniger fest.

Zur Trennung von Pinakon erhitzt man einige Zeit auf 190 bis 200°, zieht die Spaltungsprodukte des letzteren — Benzophenon und Benzhydrol — mit Ligroïn aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um.

α-Pinakolin ($C_{26}H_{20}O$) krystallisirt in schönen, büschel- oder fächerförmig vereinigten Nadeln, welche bei 204—204.5° schmelzen; die Schmelze erstarrt krystallinisch. In kaltem Alkohol und kaltem Eisessig ist es fast unlöslich, leichter löst es sich in der Wärme in diesen Flüssigkeiten. Von Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff wird es leicht gelöst, weniger leicht von Aether. In zugeschmolzenen Röhren auf 350° erhitzt, bleibt es unverändert, von

Acetylchlorid wird es sehr leicht, von wässriger Salzsäure bei 150°, von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure bei 100° in die β-Modification übergeführt. Durch energische Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung geht es in Benzophenon über; gleichzeitig entstehen kleine Quantitäten von Benzoësäure.

Dieses α-Benzpinakolin ist bereits vor einigen Jahren von A. Behr[1]) durch Oxydation von Tetraphenyläthylen erhalten und als Tetraphenyläthylenoxyd (Schmelzpunkt 197—199°) beschrieben worden. Die Güte des genannten Herrn ermöglichte es, einen directen Vergleich anzustellen, welcher die Identität beider Präparate ergab. Der von A. Behr dargestellte Körper schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 201.5—202.5° und liess sich durch Acetylchlorid, sowie durch Salzsäure leicht und glatt in die β-Modification überführen.

Die von A. Behr aufgefundene Bildungsweise des α-Benzpinakolins dürfte wohl dafür sprechen, dass dasselbe in der That ein Tetraphenyläthylenoxyd, also das innere Anhydrid des Benzpinakons und nicht der wahre Aether desselben ist, doch scheinen uns noch weitere Versuche zur Feststellung der Constitution der α-Pinakoline nöthig zu sein[2]).

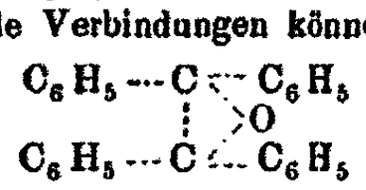
Die Spaltung mit Natronkalk, welche wir in unserer letzten Mittheilung erwähnten und die wir jetzt mit dem reinen α-Pinakolin wiederholt haben, hat die angeregte Frage nicht erledigt. Als Hauptprodukt der Einwirkung — man erhitzt mit Natronkalk längere Zeit auf 350—380° — erhielten wir einen Kohlenwasserstoff neben kleinen Mengen von Benzoësäure und einer kaum nachweisbaren Spur von Benzophenon. Für den Kohlenwasserstoff ergab die Analyse als einfachsten Ausdruck die Formel $C_{13}H_{10}$; aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig krystallisirt derselbe in gut ausgebildeten, fast farblosen Krystallen, welche sich an der Luft oder beim Erwärmen gelb färben und bei 243—244° schmelzen; beim Reiben werden sie stark electrisch. In Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht löslich, in Aether, Ligroïn, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig sehr wenig löslich. Alle Lösungen zeigen auch bei sehr starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz; bei Zusatz von Pikrinsäure verschwindet dieselbe, doch entsteht keine Pikrinsäure-Verbindung.

Ueber die Natur dieses Kohlenwasserstoffes können wir nichts Bestimmtes äussern; vielleicht ist er identisch mit dem von A. Behr[3]) dargestellten Tetraphenyläthylen ($C_{26}H_{20}$), doch giebt Behr einen

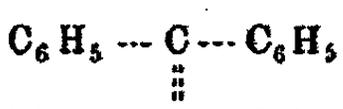
[1]) Diese Berichte V, 277.
[2]) Vergl. auch die folgende Abhandlung.
[3]) Diese Berichte III, 751.

bedeutend niedrigen Schmelzpunkt an (221°) und erwähnt die charakteristische Fluorescenz nicht.

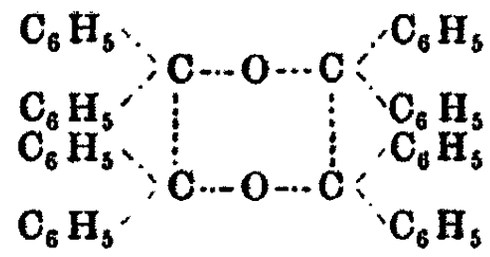
Ein Oxydationsversuch nach Behr, welchen wir, um diese Frage zu entscheiden, mit einer kleinen Menge anstellten, ergab kein bestimmtes Resultat; wir konnten das oben erwähnte α-Pinakolin nicht erhalten. Denkbar ist es aber auch, dass der Kohlenwasserstoff mit dem Tetraphenyläthylen polymer ist und die Formel $C_{52}H_{40}$ oder $C_{39}H_{30}$ besitzt. Beide Verbindungen können aus der Formel



abgeleitet werden; es würde durch den Natronkalk eine Spaltung in Benzophenon und Reste



herbeigeführt werden, welche letztere sich dann zu $C_{26}H_{20}$, $C_{39}H_{30}$, $C_{52}H_{40}$ etc. vereinigen können. Die zweite noch denkbare Formel für das Pinakolin



führt direct zu Benzophenon und Tetraphenyläthylen. Das Benzophenon wird durch den Natronkalk dann weiter in Benzoësäure und Benzol verwandelt. Letzteres haben wir allerdings nicht nachweisen können, wahrscheinlich weil wir nur mit kleinen Quantitäten arbeiten konnten.

Wir behalten uns vor, später auf diesen Kohlenwasserstoff zurückzukommen und eine Vergleichung mit dem Tetraphenyläthylen vorzunehmen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch eine Beobachtung erwähnen, welche weiter verfolgt zu werden verdient. Bei der Darstellung des α-Pinakolins mussten wir grössere Quantitäten von Pinakon durch Schmelzen spalten, wobei wir stets Gasbläschen, sowie das Auftreten von H_2O beobachteten, letzteres konnte sich nur aus den Spaltungsprodukten — Benzhydrol und Benzophenon — gebildet haben. Es führte uns dieses zu der Vermuthung, dass hier eine Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_{13}H_{12} + C_{13}H_{10}O \cdots H_2O = C_{26}H_{20}O$$

verlaufen sein könne, wodurch sich α-Pinakolin oder ein isomer Körper gebildet haben konnte. Wir haben in Folge dessen die Lösungen genauer untersucht und in der That daraus einen zweiten Körper

dargestellt, welcher in schönen, farblosen, bei 107—108° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Von Acetylchlorid wurde derselbe wie das α-Pinakolin leicht und glatt in β-Pinakolin übergeführt. Dieser Körper ist nun identisch mit dem von Linnemann durch Erhitzen von Benzhydrol dargestellten Benzhydroläther, für welchen derselbe die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdots CH \cdots C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad > O \\ C_6H_5 \cdots CH \cdots C_6H_5 \end{array}$$

aufstellte, seine Entstehung konnte also einfach auf das in den Spaltungsprodukten enthaltenen Benzhydrol zurückgeführt werden. Die Umwandlung in die β-Modification spricht aber gegen die Annahme der obigen Formel; es ist nicht einzusehen, was aus den beiden H wird; das Vorhandensein einer Verbindung $C_{26}H_{20}O$, bei deren Bildung dann natürlich auch das Benzophenon betheiligt ist, erscheint viel wahrscheinlicher. In der That gelingt die Bildung des betreffenden Körpers am leichtesten durch Schmelzen von Pinakon, d. h. durch Erhitzen gleichvieler Moleküle von Benzhydrol und Benzophenon; viel langsamer findet dieselbe bei Anwendung von reinem Benzhydrol statt und scheint hier zunächst eine andere Reaction entsprechend der Gleichung:

$$2\underbrace{C_{13}H_{12}O}_{\text{Benzhydrol}} = \underbrace{C_{13}H_{12}}_{\text{Diphenylmethan}} + \underbrace{C_{13}H_{10}O}_{\text{Benzophenon}} + H_2O$$

einzutreten und erst in zweiter Linie Bildung des s. g. Benzhydroläthers stattzufinden. Das Diphenylmethan konnten wir durch den Geruch wahrnehmen. Das Benzophenon haben wir in Substanz erhalten. Alle diese Umstände sprechen dafür, dass der Linnemann'sche Körper kein Aether des Benzhydrols ist, er muss vielmehr dem α-Pinakolin nahe stehen und dürfte dann wohl als das innere Anhydrid angesehen werden müssen, während das oben beschriebene α-Pinakolin trotz seiner Bildung aus Tetraphenyläthylen den wahren Aether des Pinakons darstellen würde.

Weitere Versuche müssen dieses entscheiden.

---

357. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber Styrolenalkohol oder Phenylglycol. Darstellung und Pinakoline des Alkohols.

III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

In der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dass sich vom Styrol $C_6H_5 \cdots CH = CH_2$ (Phenyläthylen) in ähnlicher Weise zwei isomere Alkohole ableiten könnten, wie vom Stilben $C_6H_5 \cdots CH = CH \cdots C_6H_5$ (Diphenyl-

äthylen). Die damaligen, nur in beschränktem Umfange angestellten Versuche brachten diese theoretisch sehr wichtige Frage nicht zur Entscheidung; wir haben dieselbe jetzt wieder aufgenommen und eine Reihe von Versuche ausgeführt, welche aber fast alle einzig und allein den früher beschriebenen Alkohol geliefert haben, nur in einem Falle erhielten wir aus den letzten Mutterlaugen noch eine höchst geringe Menge eines höher schmelzenden Produktes, das mit Schwefelsäure den Geruch des Pinakolins (vergl. weiter unten) gab, also möglicherweise der zweite gesuchte Alkohol sein konnte.

Das zu unseren Versuchen dienende Bromid haben wir zum Theil aus Aethylbenzol, zum Theil aus Styrol (aus Zimmtsäure) dargestellt, beide Präparate sind in jeder Beziehung gleich. Bei beiden liegt der Schmelzpunkt bei 73.5—74° und nicht bei 68—69°, wie die Lehrbücher angeben. Das im Storax vorkommende Styrol haben wir noch nicht untersuchen können.

In Folgendem geben wir eine kurze Zusammenstellung der eingeschlagenen Darstellungsmethoden mit den erhaltenen Resultaten und bemerken nur noch, dass der erhaltene Styrolenalkohol zur Prüfung seiner Individualität stets einer sorgfältig fractionirten Krystallisation aus Benzol-Petroleumäther unterworfen wurde.

1) Styrolbromid, essigsaures Kali und Alkohol (170° Temperatur). Wir haben mit wechselnden Verhältnissen gearbeitet, in allen Fällen nur den gewöhnlichen Alkohol in sehr kleinen Quantitäten (5—6 pCt. des Bromids) erhalten. In grösserer Menge bilden sich harzige, vielleicht aus Polyalkoholen bestehende Körper, sowie in beträchtlicher Menge β-Bromstyrol (etwa 40 pCt. des Bromids).

2) Styrolbromid, essigsaures Silber[1]) und Alkohol im Wasserbade. Hierbei wurden 12—13 pCt. Alkohol und 15 pCt. Bromstyrol neben viel harzigen Produkten und einer nicht unbeträchtlichen Menge von Benzoësäure (durch Oxydation des Styrolenbromids) gebildet. Der Alkohol befindet sich im freien Zustande; ein Mono oder Diacetat konnte nicht nachgewiesen werden.

3) Styrolbromid, essigsaures Silber und Eisessig bei Siedhitze. Auch hier entstand Benzoësäure. Die Menge des Alkohols, welche zum Theil als Acetat vorhanden war, betrug 20 pCt.; Styrolbromid war wenig gebildet worden.

4) Styrolbromid, essigsaures Kali und Eisessig bei Siedhitze. Hierbei entsteht vorzugsweise Biacetat neben freien Alkohol (Gesammtausbeute an Alkohol 31 pCt.), gleichzeitig nicht unerheblich Bromstyrol (16—17 pCt.) Harzige Produkte werden wenig gebildet.

5) Styrolbromid, benzoësaures Silber und Alkohol im Wasserbade. Die Reaction verläuft leicht, doch konnten grössere

[1]) Bei diesen und den folgenden Versuchen wurden stets die berechneten Mengen aufeinander wirken lassen.

Quantitäten von Benzoësäureäther nicht erhalten werden, der Alkohol war auch hier hauptsächlich im freien Zustande. Ausbeute 13—14 pCt. Alkohol und ebensoviel Bromstyrol.

6) Styrolbromid, benzoësaures Silber und Toluol bei Siedhitze. Die Reaction verläuft ziemlich glatt; β-Bromstyrol wird wenig gebildet, doch entstehen harzige Produkte. Der Benzoësäureäther wurde durch Krystallisation gereinigt. (30 g Bromid liefern 15 g reines Bibenzoat; aus den Mutterlaugen etwa 1 g Alkohol, 23 pCt. Alkohol), bei einem zweiten Versuch wurde direct auf den Alkohol gearbeitet (21 pCt. Alkohol). Weniger günstig war die Ausbeute bei Anwendung von Xylol an Stelle von Toluol (13.5 pCt.)

7) Styrolbromid mit der berechneten Menge von kohlensaurem Kali und Wasser 3—4 Tage gekocht. Das kohlensaure Kali wurde in 2 Thl., in 4 Thl. und in 6 Thl. Wasser gelöst. Die erste Lösung gab ein schlechtes Resultat (25 pCt. β-Bromstyrol und 12 pCt. Alkohol). Die Flüssigkeit enthielt viel doppelt kohlensaures Kali. Die beiden andern Lösungen gaben gute Resultate (8 pCt. Bromstyrol und 27—30 pCt. Alkohol).

Zur Darstellung eignen sich die Methoden 4 und 7. Bei der ersten destillirt man im Wasserdampfstrom das entstandene β-Bromstyrol ab, erschöpft den Rückstand mit Aether, verseift nach der Entfernung des Aethers mit Alkali und entzieht der alkalischen, vom Alkohol befreiten Flüssigkeit durch häufiges Ausschütteln mit Aether den Styrolenalkohol.

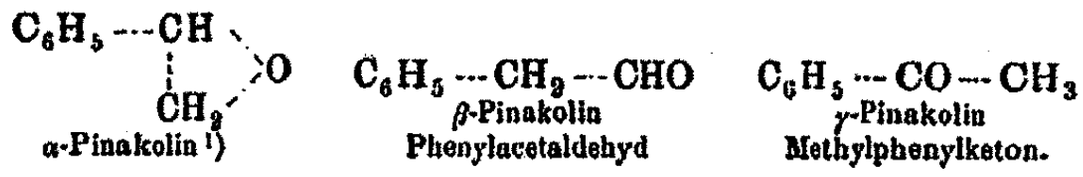
Bei der Methode 7 löst man das Kalicarbonat in 4 Thl. Wasser, destillirt ebenfalls mit Wasserdampf ab, entfärbt zweckmässig mit Thierkohle und schüttelt aus. Die Methode ist einfach und führt rasch zum Ziel.

Die eingangs erwähnten höher schmelzenden Krystalle (123—126°) wurden einmal bei Methode 6 gewonnen, spätere Versuche haben dieselben nicht wieder ergeben. Die erhaltene Menge war aber so gering, dass wir nur die Reaction mit verdünnter Schwefelsäure machen konnten, welche den characteristischen Geruch des Pinakolins ergab. Damit ist die Existenz eines zweiten Alkohols wenigstens angedeutet und es wäre möglich, dass sich derselbe unter wesentlich anderen Bedingungen, vielleicht bei Anwendung der Silbersalze zweibasischer Säuren bilden kann. Jedenfalls weicht aber das Styrolenbromid in seinem Verhalten erheblich von dem Stilbenbromid ab.

Pinakoline des Styrolenalkohols.

Der Alkohol enthält die beiden OH-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen, gehört also in die Classe der Pinakone, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter H_2O-Abgabe in Pinakoline übergehen.

Bei dem Styrolenalkohol lassen sich drei verschiedene Pinakoline vorhersehen:



α-Pinakolin [1] β-Pinakolin Phenylacetaldehyd γ-Pinakolin Methylphenylketon.

Die Wasserabspaltung tritt in der That leicht ein, doch konnten wir bis jetzt nur die beiden ersteren Verbindungen erhalten; die dritte, Methylphenylketon, liess sich auch bei Anwendung andrer wasserentziehender Mittel nicht gewinnen.

Erwärmt man den Alkohol mit 20 pCt. Schwefelsäure, so trübt sich die anfangs klare Lösung sehr rasch und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich ein Oel von durchdringendem aromatischen Geruch ab, welches zweckmässig durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird. Dieses Oel ist das β-Pinakolin, es ist identisch mit dem von Radziszewsky aus phenylessigsaurem und ameisensaurem Calcium erhaltenen Phenylacetaldehyd, wovon wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben.

Mit saurem schwefligsaurem Natron geht der Aldehyd sehr leicht eine in Wasser lösliche, krystallisirende Verbindung ein; von alkoholischem Kali wird er verändert, doch konnten wir keine Phenylessigsäure, sondern nur Benzoësäure neben einem Oel nachweisen. Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bewirkt Condensation; es bildet sich ein Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, welchen wir in der nächsten Abhandlung näher beschreiben wollen.

Wendet man statt der 20 pCt. Schwefelsäure eine mit 5 Thl. Wasser verdünnte Säure an und kocht nur kurze Zeit, so bildet sich wenig Phenylacetaldehyd, man erhält im wesentlichen nur das α-Pinakolin. Zur Reinigung desselben zieht man mit Aether aus, schüttelt mit saurem, schwefligsauren Natron, um etwaigen Aldehyd zu entfernen, nimmt wieder mit Aether auf und trennt von unverändertem Alkohol durch Destillation mit Wasserdämpfen.

Das α-Pinakolin des Styrolenalkohols bildet ein dickes, schwach gelbliches Oel, welches unter 50 mm Druck bei etwa 260° siedet. In Wasser ist es unlöslich.

Beim Kochen mit 20 pCt. Schwefelsäure geht es rasch in das β-Pinakolin (Phenylacetaldehyd) über; ganz in derselben Weise wirken conc. Salzsäure, Acetylchlorid und Benzoylchlorid. Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure führt die Verbindung in den schon oben erwähnten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ über.

Mit fünffach Bromphosphor entsteht neben öligen und harzigen Produkten Styrolenbromid C_6H_5CHBr---CH_2Br. Benzoësäureanhy-

[1]) Dem α-Pinakolin kann natürlich auch die verdoppelte Formel zukommen.

drid lässt die Verbindung bei 200° unverändert, Benzoësäure führt sie, wenn auch nicht glatt, in Styrolenbibenzoat

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH.OC_7H_5O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2.OC_7H_5O \end{array}$$

über.

Mit Chromsäure in Eisessig behandelt, wurde neben Benzoësäure eine kleine Menge einer andern Säure erhalten, welche bei 54—56° schmolz (unreine Phenylessigsäure?).

Wie aus dem eben Gesagten sich ergiebt, gleicht der Styrolenalkohol in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure vollständig den beiden Hydrobenzoïnen; er lieferte wie diese zwei um $1H_2O$-ärmere Verbindung. Der Phenylacetaldehyd entspricht dem Diphenylacetaldehyd, die zweite Verbindung den beiden sogenannten Hydrobenzoïnanhydriden. Für die letztere schien uns die verdoppelte Formel wahrscheinlicher, wir wollten sie auf Grund ihrer Oxydationsprodukte als die wahren Aether der zugehörigen, zweiwerthigen Alkohole auffassen. Zu demselben Ergebniss kommen wir auch hier; die Schwierigkeit, mit welcher das α-Pinakolin sich in Aether überführen lässt, sowie sein hoher Siedepunkt (260° bei 50 mm) führen zu der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdots CH \cdots O \cdots CH \cdots C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 \cdots O \cdots CH_2 \end{array} \text{[1]},$$

damit wäre einen weiteren Anhaltspunkt für die Formulirung der α-Pinakoline, welche wahrscheinlich stets als Zwischenprodukt bei der Pinakolinreaction auftreten, gefunden.

---

358. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

In der vorhergehenden Mittheilung haben wir darauf hingewiesen, dass die durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Styrolenalkohol entstehenden beiden Pinakoline:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdots CH \cdots O \cdots HC \cdots C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; HCH \cdots O \cdots HCH \end{array}$$

und $C_6H_5CH_2COH$ eine weitere Condensation erleiden, wenn sie mit concentrirterer Säure (gleiche Volumina Säure und Wasser) in der Wärme behandelt werden; beide gehen unter Abspaltung von Wasser in einen Kohlenwasserstoff wahrscheinlich $C_{16}H_{12}$ über. Das α-Pinakolin giebt die erwähnte Reaction sehr leicht, das β-Pinakolin (Phenyl-

[1]) Die Gruppirung kann auch die Umgekehrte sein.

acetaldehyd) weniger leicht, im letzteren Falle bilden sich stets erhebliche Mengen von harzigen Produkten.

Zur Darstellung des betreffenden Kohlenwasserstoffs, welcher wie uns scheinen will, ein besonderes Interesse verdient, ist es nicht nöthig, die Pinakoline darzustellen; man benutzt direct den Styrolenalkohol, welchen man einige Minuten mit der verdünnten Säure (gleiche Vol.) erhitzt. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich auf der Oberfläche in geschmolzenem Zustand aus, während sich gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Phenylacetaldehyd bemerkbar macht; man giesst in Wasser, wäscht und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Die Ausbeute an reinem, wiederholt umkrystallisirten Produkt beträgt etwa 60—70 pCt. der berechneten.

Der Kohlenwasserstoff, für welchen wir im Augenblick noch keinen Namen vorschlagen wollen, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, glänzenden, sehr leichten Blättchen, welche bei 101—101.5° schmelzen. In den bekannteren Lösungsmitteln ist er leicht löslich; mit Wasserdämpfen flüchtig; er ist unzersetzt destillirbar und kocht bei 345—346°. Salpetersäure löst ihn in der Kälte unter Bildung eines harzigen Nitroproduktes, ebenso wirkt ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Gasförmiges Brom verwandelt den Kohlenwasserstoff in eine flüssige Masse, aus der nach Entfernung des überschüssigen Broms ein festes Bromprodukt gewonnen werden kann. Von conc. Schwefelsäure wird er beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure, welche ein leicht lösliches Bariumsalz giebt, aufgelöst.

Das bekannte Oxydationsgemisch von chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure greift den Kohlenwasserstoff nur langsam an; weit energischer wirkt eine Lösung von Chromsäure in Eisessig: es bildet sich in reichlicher Menge ein sehr gut charakterisirtes Chinon.

Dieses Chinon kann durch die Formel $C_{16}H_{10}O_2$ ausgedrückt werden; es krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche bei 109—110° schmelzen und in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In Benzol, Chloroform, Eisessig und Aether ist es leicht löslich, in Ligroin schwer löslich.

Die alkoholische Lösung des Chinons nimmt auf Zusatz von Kali oder Natron eine grüne Färbung an, welche beim Erwärmen rasch in ein tiefes Roth übergeht; ebenso wirkt wässrige Natron- oder Kalilauge, beim Erwärmen löst sich das Chinon allmählich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche das Alkalisalz einer neuen bei 143—144° schmelzenden Substanz enthält; dieselbe bildet mit Metallen (Ba, Cu, Pb, Ag u. s. w.) gut charakterisirte Verbindungen und dürfte wohl ein Oxychinon sein. Zinkstaub entfärbt bei Luftabschluss die alkalischen Lösungen vollständig, Zutritt von Luft stellt rasch die ursprüngliche Farbe wieder her.

Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung zusammengebracht, verwandelt sich das Chinon in einen rothen, bei 168—170° schmelzenden Körper. Schmelzendes Kali oder Natron zerstört das Chinon; die Bildung der oben erwähnten, in Alkalien mit rother Farbe löslichen Verbindung findet nicht statt.

Unter dem Einfluss des Lichtes erleidet das Chinon, wenn es sich in Lösung befindet, sehr rasch eine bemerkenswerthe Veränderung. Seine Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform u. s. w. trüben sich im directen Sonnenlicht unter Abscheidung eines festen Körpers nach wenigen Minuten; im diffusen Licht tritt die Trübung nach einiger Zeit ein; im dunklen bleiben dagegen die Lösungen vollständig klar. Der sich ausscheidende Körper ist in den genannten Lösungsmitteln schwer löslich; man reinigt ihn am besten durch Lösen in Chloroform. Er bildet feine, fast weisse Blättchen, welche bei 211—211.5° schmelzen und beim vorsichtigen Sublimiren ein Sublimat von Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ geben.

In compacten Krystallen wird das Chinon vom Licht gar nicht oder doch nur sehr langsam verändert, in dünner Schicht — durch Verdunsten einer ätherischen Lösung auf einer Glasplatte erhalten — dem Lichte ausgesetzt, tritt Veränderung ein. Neben dem erwähnten Körper haben wir bei einigen Versuchen noch das Auftreten einer andern Verbindung beobachtet, welche leichter löslich ist und in schönen, gelben Krystallen erhalten werden kann, die gegen 240° schmelzen. Beim Sublimiren giebt diese Verbindung ebenfalls das gewöhnliche Chinon.

Es ist wohl keine Frage, dass beide Verbindungen aus dem Chinon durch Polymerisation entstanden sind; unser Chinon verhält sich in dieser Beziehung wie das Thymochinon [1]). Die bei 211° schmelzende Verbindung lässt sich leicht erhalten, die höher schmelzende entsteht unter noch nicht genauer erforschten Bedingungen.

Das dem Chinon entsprechende Hydrochinon haben wir zur Zeit noch nicht darstellen können, wohl aber das Chinhydron. Dasselbe bildet sich, wenn das Chinon mit wässeriger schwefliger Säure einige Stunden auf 120—130° erhitzt wird. Das Chinhydron hat sich dann als blauschwarze, krystallinische Masse abgeschieden, man wäscht aus, trocknet über Schwefelsäure und krystallisirt aus reinem Benzol um.

Das Chinhydron $C_{32}H_{22}O_4$ bildet stahlblaue, undurchsichtige, dicke Nadeln; in Benzol löst es sich in der Hitze leicht auf, in Petroleumäther ist es weniger löslich. Alkohol löst es ebenfalls leicht auf, aber die Lösung enthält nur Chinon; auch bei Gegenwart von schwefliger Säure findet diese Oxydation statt, wesshalb alkoholische

[1]) Diese Berichte X, 2177.

schweflige Säure nicht zur Darstellung des Chinhydrons benutzt werden kann.

Neben der blauen Masse bilden sich bei der Einwirkung der wässerigen schwefligen Säure lange, farblose Nadeln, welche wahrscheinlich das Hydrochinon sind; auch die wässerige Lösung muss diesen Körper enthalten; beim Stehen an der Luft setzt sie allmählich eine kleine Menge von Chinhydron in feinen, blauen Nadeln ab. Das Hydrochinon scheint demnach sehr unbeständig zu sein, da diese Abscheidung auch bei Gegenwart von viel schwefliger Säure stattfindet.

Durch Erhitzen mit saurem schwefligsauren Natron geht das Chinon unter gleichzeitiger Bildung von etwas Chinhydron in eine in feinen, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung über, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Aus Wasser unter Zusatz von saurem schwefligsauren Natron kann sie umkrystallisirt werden; durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether lässt sich überschüssiges Natronsalz entfernen, doch nehmen die Krystalle leicht eine rothe Farbe an. Wahrscheinlich muss diese Verbindung durch

$$C_{16}H_8\begin{cases}OSO_3Na\\OH\end{cases} \quad \text{oder}$$

$$C_{16}H_7\begin{cases}OH\\OH\\SO_3Na\end{cases}$$

ausgedrückt werden [1]); sie ist ziemlich beständig und wird durch verdünnte Säuren nur langsam unter Abscheidung von Chinon zersetzt.

Die einfachste Formel, welche sich für den Kohlenwasserstoff aus den Analysen herleiten lässt, ist C_4H_3; seine Molekularformel muss ein Multiplum derselben ($C_{16}H_{12}$, $C_{24}H_{18}$ u. s. w.) sein. Am wahrscheinlichsten ist die Formel $C_{16}H_{12}$; dieselbe steht in vollem Einklange mit dem Siedepunkt des Körpers und der Zusammensetzung des durch Oxydation erhaltenen Chinons. Bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs würden sich dann 2 Mol. Styrolenalkohol gemäss der folgenden Gleichung betheiligen:

$$2C_8H_{10}O_2 - 4H_2O = C_{16}H_{12}.$$

Muss, was uns aber vorläufig unwahrscheinlich erscheint, das Molekül durch $C_{24}H_{18}$ ausgedrückt werden, so condensiren sich drei Moleküle unter Austritt von $6H_2O$.

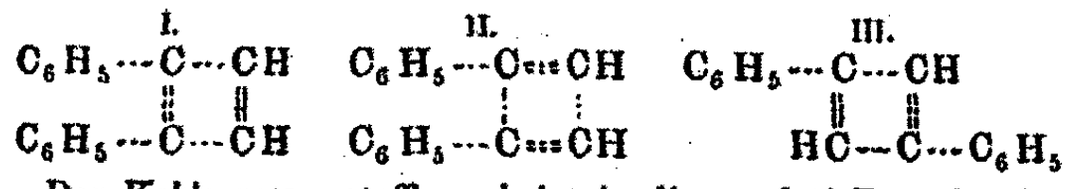
$$3C_8H_{10}O_2 - 6H_2O = C_{24}H_{18}.$$

Die Art und Weise, in welcher dieser Wasseraustritt stattfindet, bedingt natürlich die Structur des Kohlenwasserstoffs. Bei Zugrundelegung der ersten Gleichung kann die Wasserabspaltung in dreierlei Art vor sich gehen, man kommt zu 3 verschiedenen Formeln, welche

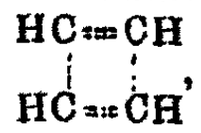
---

[1]) Vergl. Carstanjen, Journ. für prakt. Chemie II, 15, 478.

— den Styrolenalkohol als Ausgangspunkt vorausgesetzt — als gleichberechtigt hingestellt werden müssen:

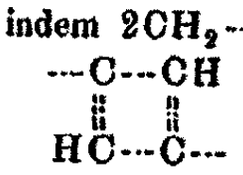


Der Kohlenwasserstoff erscheint in diesen drei Formeln als das Biderivat eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs

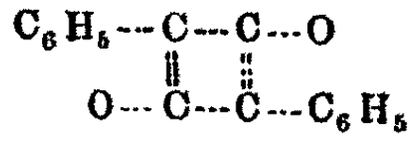


welches in drei isomeren Modificationen existiren kann.

Wie wir nun gezeigt haben, lässt sich der Kohlenwasserstoff auch aus dem Phenylacetaldehyd darstellen und diese Bildungsweise führt, wenn man nicht complicirte Annahmen machen will, in einfachster Weise zu der Formel III, indem $2CH_2 \cdots COH$ sich zu



condensiren. Das Chinon würde dann der Formel:



entsprechen.

Ist die Molekularformel $C_{24}H_{18}$, so kann der Kohlenwasserstoff nur ein Triphenylbenzol sein; bei der Bildung aus dem Aldehyd vereinigen sich 3 Gruppen $CH_2 \cdots COH$ unter Austritt von $3H_2O$ zu dem Benzolrest C_6H_3; das entsprechende Chinon müsste dann nach der Formel $C_{24}H_{16}O_2$ zusammengesetzt sein, was aber thatsächlich nicht der Fall ist.

---

359. C. Böttinger: Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

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

Thionylchlorid wirkt äusserst heftig auf Anilin ein. Ein fester Körper scheidet sich ab, wenn die verdünnte ätherische Lösung von einem Molekül Thionylchlorid in die verdünnte ätherische Lösung von zwei Molekülen Anilin eingetropft wird. Jeder Tropfen der Thionylchloridlösung erzeugt ein zischendes Geräusch. Sofort tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf. Der abgeschiedene feste Körper wurde als salzsaure Anilin erkannt.

Die Reaction verläuft ruhiger, wenn trocknes Benzol als Verdünnungsmittel verwendet wird. Auch unter diesen Bedingungen entweicht sofort schweflige Säure.

9.5 g (2 Mol.) Anilin wurden in trocknem Benzol gelöst und 6 g (1 Mol.) Thionylchlorid zufliessen lassen. Der breiförmige Niederschlag wurde schleunigst abfiltrirt und mit wasserfreiem Benzol abgewaschen. Das Salz haucht während des Trocknens an der Luft noch etwas schweflige Säure aus. Es wurde bei 80° getrocknet und gewogen. Es wog 9.8 g. Gemäss der Analyse war der Körper reines salzsaures Anilin.

0.3534 g Substanz lieferten 0.3887 g AgCl = 27.98 pCt. HCl. Salzsaures Anilin würde 28.19 pCt. HCl verlangt haben. Die von dem Salze getrennte, stark gelb gefärbte Benzollösung wurde vorsichtig abgedunstet. Der Rückstand bildet ein dunkles Oel, welches den charakteristischen, stechenden Geruch des Schwefelchlorürs zeigt. Durch Behandeln des Oeles mit Wasser konnte die Gegenwart gechlorten Schwefels leicht nachgewiesen werden. In Folge davon entweichen grosse Mengen schweflige Säure und entsteht eine entsprechende Quantität freier Salzsäure. Der Rückstand, welcher nach der Behandlung des Oeles mit Wasser blieb, wurde nach Entfernung der wässerigen Lösung zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Aether behandelt. Die braun gefärbte, ätherische Lösung wurde drei Mal mit destillirtem Wasser gewaschen, der Aether verdunstet. Zurück bleibt eine verhältnissmässig geringe Menge eines braunen Körpers, welcher, wie die qualitative Prüfung ergab, Chlor und Schwefel enthält. Von der Untersuchung des Körpers musste Abstand genommen werden.

Interessant ist der Zerfall des Thionylchlorides in schweflige Säure und Schwefelchlorür. Die Zersetzung erfolgt wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$2SOCl_2 = SO_2 + SCl_2 + Cl_2.$$

3 Moleküle Anilin können sich mit den zwei Chloratomen zu zwei Molekülen salzsaurem Anilin umsetzen. Es bleibt ein aromatischer Rest übrig, auf welchen der Chlorschwefel wahrscheinlich in der Weise einwirkt, wie dies von Claus[1]) zuerst gezeigt wurde.

Dieser Auffassung nach hätten übrigens 8.2 g salzsaures Anilin erhalten werden müssen. Es wurden gefunden 9.8 g salzsaures Anilin. Das verwendete Anilin vermag überhaupt 12.9 g salzsaures Salz zu bilden.

Die Complication des Vorganges dürfte wahrscheinlich durch die Chlorirung des Anilinrestes bedingt sein.

[1]) Diese Berichte IV, 99.

360. C. Böttinger: Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol.[1])

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

Thionylchlorid wirkt auf Benzol in der Kälte fast nicht ein. Wird die Mischung am Rückflusskühler erwärmt, so entweichen nach einiger Zeit erhebliche Mengen Salzsäure und etwas schweflige Säure. Die Reaction verläuft rascher und energischer bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Das Reactionsprodukt ist aber eine dunkle, harzige, zur Untersuchung nicht einladende Masse und ist es gleichgültig wie die Versuchsbedingungen gewählt werden mögen. Aether entzieht zwar dem mit Wasser behandelten Produkt Substanzen, welche sogar durch wiederholte Behandlung mit Aether und Alkohol in krystallisirte Form übergeführt werden können, die aber, wie die Analyse zeigte, ein Gemenge gechlorter und geschwefelter Körper darstellen.

Aus 212 g Benzol und 160 g Thionylchlorid konnten etwas über 0.6 g dieser Substanzen gewonnen werden. Das Gemisch bestand aus glänzenden Blättchen und einem weissen, kleinkrystallinischen Körper. Es schmolz bei 87—88°. Die Substanzen konnten nicht von einander getrennt werden. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.20 g lieferten 0.4137 g CO_2 = 56.41 pCt. C
- - - 0.0651 g H_2O = 3.62 pCt H
0.1972 g lieferten 0.1410 g AgCl = 17.69 pCt. Cl.

Die Substanzen enthielten Schwefel. Als der Rest derselben nochmals umkrystallisirt wurde, wies die Analyse der schwer löslichen Antheile eine Abnahme des Chlorgehaltes aus.

0.0891 g Subst. lieferten 0.0416 g AgCl = 11.55 pCt. Cl.

Es dürfte somit wahrscheinlich Benzoldisulfid und ein gechlorter Abkömmling derselben vorgelegen haben.

Zu ebenso ungünstigen Resultaten führte das Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf Toluol und Naphtalin.

Braunschweig, 4. Juli 1878.

---

361. F. W. Clarke: Ueber die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1865 veröffentlichte Wolcott Gibbs seine wohlbekannte Methode für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers[2]). Später zeigte Merrick, dass eine Abänderung desselben Verfahrens auch auf Nickel und Zink anwendbar sei[3]).

---

[1]) Zu diesem Versuche veranlasste mich Hr. Professor Otto. Um einige Punkte aufzuklären, habe ich die zuvor beschriebene Reaction angereiht.

[2]) Sillimann's American Journal of Science and Arts, vol. 39, p. 64.

[3]) American Chemist, October, 1871. Chem. News, vol. 24, p. 100 u. 172.

Als ich kürzlich Gelegenheit hatte, eine Anzahl Kupferbestimmungen nach dieser Methode zu machen, kam mir der Gedanke, sie könne vielleicht weiter ausgedehnt werden, besonders für Cadmium und Quecksilber. Der Versuch mit Cadmium misslang, aber mit dem Quecksilber war ich erfolgreich. Cadmium kann allerdings völlig durch Elektrolyse aus einer Ammoniaklösung gefällt werden, aber es schlägt sich als eine schwammige, poröse Masse nieder, welche verschiedene Unreinigkeiten in sich trägt, die nicht leicht ausgewaschen werden können. Demgemäss waren die Resultate um einige Procent zu hoch. Aber mit dem Quecksilber erzielte ich Resultate, welche in jeder Hinsicht zufriedenstellend sind.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid, leicht mit Schwefelsäure angesäuert, wurde in ein Platingefäss gethan, welches in Verbindung mit dem Zinkpol einer sechszelligen Bunsen'schen Doppelchromsalzbatterie stand. Der Draht am Ende des Kohlenstoffpols lief in einen dünnen Streifen Platinfolie aus, welcher in die Lösung eingetaucht war. Zuerst schlug sich Quecksilberchlorür nieder, welches sich allmälig in das Metall verwandelte, so dass nach ungefähr einer Stunde sich Nichts im Gefässe befand als eine reine Masse Quecksilber, bedeckt von einer Lösung, in welcher Ammoniak nicht die geringste Trübung verursachte. Nachdem ich diese helle, saure Lösung abgegossen hatte, lief das Quecksilber ein wenig an, was mir im Anfange ziemlich unbequem war. Ich fand aber bald, dass diese kleine Schwierigkeit leicht beseitigt werden könne. Ich sog einfach die Lösung vom Quecksilber mittels einer Pipette ab, und goss statt dessen Wasser zu. Dies that ich ein paar Mal, ehe ich das Platingefäss ausser Verbindung mit der Batterie setzte. Dann, nachdem die sehr schwach saure, oben aufschwimmende Flüssigkeit abgegossen war, blieb das Metall vollkommen glänzend und rein. Nun war es nur gründlich mit reinem Wasser abzuschwenken, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether, und dann unter der Glocke einer Luftpumpe zu trocknen. Zwei Bestimmungen mit Quecksilberchlorid ergaben respective 73.76 und 73.85 pCt. Quecksilber; berechnet 73.80. Die Methode bietet gar keine Schwierigkeiten und auch keine bemerkenswerthen Fehlerquellen dar. Obschon ich wirkliche Bestimmungen des Quecksilbers nur mit dem Chlorid gemacht habe, habe ich doch auch andere Salze des Metalls geprüft, und habe gefunden, dass die Fällung ähnlich gründlich ist. In einem Fall nahm ich eine Lösung von Quecksilber, welche einen schweren Niederschlag eines basischen schwefelsauren Salzes enthielt. Dieser Niederschlag wurde leicht und gänzlich durch den elektrischen Strom zersetzt, und es blieb am Ende nichts als metallisches Quecksilber in der Lösung sichtbar.

In jedem Falle werden, wie es scheint, die Quecksilber-Oxydulsalze erst gefällt, so dass ihr endliches Verschwinden ein deutliches Anzeichen ist, wann die Operation zum Abschluss gekommen ist.

University of Cincinnati, Ohio, U. S. A., 22. Juni 1878.

---

362. E. Fischer: Ueber Chlorverbindungen des Naphtalins.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Bemerkung des Hrn. Albert Atterberg „Naphtalinchloride" im Hefte 10 dieses Jahrgangs, in welcher er einige Punkte einer von mir früher (diese Ber. XI, S. 735) mitgetheilten Arbeit angreift, möchte ich vorläufig Folgendes erwidern.

Zunächst muss ich bei meiner Ansicht verharren, dass der in Alkohol leichter lösliche Theil der festen Chlorirungsprodukte des Naphtalins, die ich nach der von mir angegebenen Weise erhielt, das von Laurent entdeckte und von mir wieder dargestellte β-Naphtalintetrachlorid enthält. Die Chlorbestimmungen desselben, deren ich von verschiedenen Krystallisationen über ein Dutzend gemacht habe, stimmen vollständig mit 4 Atomen Chlor im Molekül. Den Schmelzpunkt fand ich bei verschiedenen Fractionen, wie schon angegeben, bei 116 bis 118° C. Dass der von mir als β-Naphtalintetrachlorid beschriebene Körper ein einheitliches Produkt ist, schliesse ich aus übereinstimmenden Analysen und nahezu übereinstimmenden Schmelzpunktbestimmungen verschiedener mittlerer Krystallisationen, deren Darstellung ich auf S. 739 der oben erwähnten Abhandlung beschrieben habe. Zwei der Analysen einer solchen Krystallisation sind dort angeführt. Was die übrigen Eigenschaften, Krystallform u. s. w. anbelangt, so begnügte ich mich damit, die von Laurent gemachten Angaben bestätigt gefunden zu haben, auch dürfte es schwierig sein, die Krystallform der Blättchen zu bestimmen.

Es könnte vielleicht die Annahme gemacht werden, dass statt des β-Naphtalintetrachchlorids ein Dichlornaphtalindichlorid vorliege, eine Annahme, deren Richtigkeit mir aber sehr unwahrscheinlich zu sein scheint, da meine bisherigen Erfahrungen dahin gehen, dass bei der von mir angegebenen Chlorirungsart Substitutionsprodukte, wie das Chlornaphtalindi- und -tetrachlorid nur in sehr geringen Mengen auftreten und wohl als secundäre Reactionsprodukte zu betrachten sind.

Den Schmelzpunkt meines Chlornaphtalindichlorids fand ich bei 176° C.

Auf S. 740 beschrieb ich dann die Trennung der festen Chloride, welche aus dem rohen Naphtalindichlorid erhalten wurden. Hier wollte ich nur constatiren, dass ebenfalls der Hauptsache β-Naphtalintetrachlorid und nebenher Chlornaphtalintetrachlorid und Chlornaphtalin-

dichlorid auftritt. Das fractionnirte Krystallisiren setzte ich dabei nur so lange fort, bis die einzelnen Krystalle unter dem Mikroskop rein wasserhell erschienen. So erhielt ich unter Anderem einen Körper mit 3 Atomen Chlor im Molekül. Sein Schmelzpunkt lag etwas höher als der, des vorher beschriebenen Chlornaphtalindichlorids, nämlich bei 178—180° C. Nach seinem Verhalten schien er mir aber doch identisch mit letzterem zu sein, wurde indessen trotz häufigem Umkrystallisiren nicht auf den Schmelzpunkt 176° gebracht. Was übrigens die Unbestimmtheit der Schmelztemperaturen betrifft, so war es mir eben leider bis jetzt nicht möglich, dieselben genauer zu bestimmen, da bei dem Umkrystallisiren der Naphtalinchloride aus Eisessig die letzten Spuren desselben kaum zu entfernen sind, die Gegenwart derselben aber verändernd auf die Schmelztemperatur einwirken muss.

Ich werde übrigens in nächster Zeit meine frühere Arbeit wieder aufnehmen, namentlich in Betreff der Darstellung und Beschreibung des β-Naphtalintetrachlorids.

Stuttgart, chem.-technol. Laboratorium.

---

363. F. Becker: Zur Kenntniss der Undecylensäure $C_{11}H_{20}O$.

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

In Folgendem sollen einige Versuche, die mit dem von Hrn. Prof. F. Kraff[1]) bei der trockenen Destillation des Ricinusöls aufgefundenen neuen Gliede der Oelsäurereihe ausgeführt wurden, mitgetheilt werden, soweit dieselben zu einer vorläufigen Characteristik des Körpers dienlich sind.

Die Ausbeute an „Undecylensäure" beträgt unter den früher angegebenen günstigen Bedingungen zwar, neben ca. 18 pCt. Oenanthol, nur etwa 10 pCt. vom Gewichte des angewandten Ricinusöls. Allein angesichts des Umstandes, dass von diesem wohlfeilen Rohmaterial ausgehend nur drei, höchstens vier Destillationen erforderlich sind, um die Säure zu erhalten und völlig rein abzuscheiden, ist dieselbe augenblicklich doch wohl das am leichtesten in grösseren Quantitäten erhältliche Glied der Oelsäurereihe. Die Analyse eines solchen Produktes ergab 71.79 u. 71.61 pCt. C., sowie 11.07 u. 11.12 pCt. H, woraus sich die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ berechnet, welche 71.74 pCt. C. und 10.87 pCt. H verlangt. Die Undecylensäure erstarrt schon bei Zimmertemperatur, schmilzt dann stets bei 24.5° und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 295° (uncorr.). Allein so lassen sich, indem der Siedepunkt rasch steigt, selbst geringe Mengen nicht ohne Ver-

[1]) Diese Berichte X, 2034.

änderung übertreiben — ein Umstand, welcher wohl bisher die Auffindung des Körpers vereitelte. Im luftverdünnten Raume sinkt dagegen der Siedepunkt, welcher dann sehr constant ist, auf 200° und darunter, eine Temperatur, die auf die Reingewinnung des Körpers keinen nachtheiligen Einfluss mehr ausübt.

Zur Fractionirung der Säure behufs Feststellung ihrer chemischen Individualität erwies sich das in glänzenden, flachen Nädelchen oder Blättchen anschiessende Barytsalz trotz seiner Schwerlöslichkeit (es löst sich bei 15.5° in 1078 Theilen Wasser) doch als das geeignetste Hilfsmittel. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst und durch successives Eindampfen in drei Krystallisationen zerlegte. In den drei bei 120° getrockneten Präparaten fand sich:

	Gefunden			$(C_{11}H_{19}O_2)Ba_2$ verlangt
Ba	27.13	27.27	27.12 pCt.	27.23 pCt.

Durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure wurde aus allen drei Portionen die freie Säure abgeschieden und deren Schmelzpunkt untereinander und mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt bei 24.5° gefunden. Darnach ist die Möglichkeit, es könne etwa, wie so häufig bei den Fettsäuren, auch hier ein Gemisch vorliegen, wohl völlig ausgeschlossen.

Brom wird von der Undecylensäure, welche man dazu zweckmässig in Schwefelkohlenstoff löst, mit Begierde aufgenommen und zwar genau im Verhältniss gleicher Moleküle. Ein Mehrzusatz von Brom verschwindet wenigstens nicht ohne weiteres. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes erstarrt das Additionsprodukt, bei dessen Darstellung übrigens ein unbedeutender Bromwasserstoffverlust nie ganz vermieden wurde, zu einer harten, grosskrystallinischen Masse, die stets um 38° schmolz. Die Analyse ergab: 39.5 pCt. C., 6.1 pCt. H, 45.7 pCt. Br. (berechnet für $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ 38.37 pCt. C., 5.81 pCt. H, 46.51 pCt. Br). Wie begreiflich sind der Körper und seine Derivate sehr unbeständig.

Merkwürdig ist das Verhalten der Undecylensäure gegen schmelzendes Kalihydrat und rauchende Salpetersäure. Diese Agentien liefern nämlich Spaltungsprodukte von paarweise ungleichen Kohlenstoffgehalt. Aus der Kalischmelze, unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt, resultirte nach dem Auflösen und Ansäuern eine in Wasser unlösliche Fettsäure, welche nach dem Trocknen völlig bei 248—252° (uncorr.) überging und die von Verschiedenen dargestellt und ohne weitere Reinigung analysirt 67.67 pCt., 67.69 pCt., 68.07 pCt. C. und 11.52 pCt., 11.42 pCt., 11.49 pCt. H enthielt.

Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ verlangt 68.35 pCt. C. und 11.39 pCt. H. Dieselbe lässt sich unschwer durch Erstarrenlassen und Auspressen rein erhalten (Schmelzp. 11—12°). Auch das aus siedendem Wasser

umkrystallisirte schöne Barytsalz gab auf die Formel $(C_9H_{18}O_2)_2Ba$, stimmende Zahlen:

	verlangt	gefunden	
Ba	30.38	30.32	30.34 pCt.

Neben der Nonylsäure befindet sich in der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze noch Essigsäure, das wässrige Destillat in Kalksalz übergeführt und eingeengt liefert mit Silberlösung das charachteristische schwerlösliche Silberacetat mit 64.4 pCt. Ag.

In der 3—4 fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure löst sich die Undecylensäure beim vorsichtigen Mischen leicht und unter Gasentwickelung auf, welch' letztere beim sehr allmähligen Erwärmen bis auf ca. 60° nachlässt. Beim Erkalten gesteht dann die Reactionsmasse zu einem Krystallbrei, aus dem die Salpetersäure durch Auswaschen entfernt werden kann. Die neugebildete Säure krystallisirt aus erkaltendem Wasser in glänzenden Blättern, schmilzt bei 129.5° und ist nach der Analyse Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$: gefunden wurde 59,5 pCt. C und 9.3 pCt. H (im geschlossenen Rohr), berechnet auf obige Formel 59.4 pCt. C. und 8.8 pCt. H.

Basel, Universitäts-Laboratorium, Juni 1878.

---

364. F. Krafft: Ueber Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Undecylensäuredibromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ vom Schmelzpunkt 38° verliert in Berührung mit alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur Br H unter Bildung eines öligen Körpers, der Analogie nach einer Monobromundecylensäure. Setzt man das in den erforderlichen Verhältnissen hergestellte Gemenge einer höheren Temperatur im geschlossenen Gefässe aus, so tritt nochmals Br H aus und es entsteht das Kalisalz einer neuen Säure aus der Stearolsäurereihe. Man erkennt die Vollendung der Reaction, zu welcher zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf ca. 180° erforderlich ist, leicht daran, dass die mit Wasser hinreichend verdünnte alkoholische Reactionsmasse auf Säurezusatz bei gewöhnlicher Temperatur eine blendendweisse und krystallinische Fällung giebt. Bei zu kurzem oder viel zu langem Erhitzen resultirt dagegen ein öliges, nicht zu reinigendes Produkt. Bei einigermaassen richtigem Arbeiten erhält man indessen die neue Säure, welche sich leicht durch Umschmelzen mit angewärmtem Wasser auswaschen lässt, in völlig quantitativer Ausbeute.

Die Analyse zweier Präparate ergab 72.76 pCt. und 72.43 pCt. C, sowie 9.93 pCt. und 10.02 pCt. H, woraus sich die Formel $C_{11}H_{18}O_2$ ableitet, welche 72.52 pCt. C und 9.88 pCt. H verlangt. Der Schmelzpunkt der „Undecolsäure" liegt bei 59.5°; dieselbe lässt sich zwar

nicht unter gewöhnlichem Druck, wohl aber im luftverdünnten Raume ohne merkliche Veränderung destilliren. In Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst sie sich, wie auch die Undecylensäure, leicht auf, sehr schwer in Wasser, aus welchem sie, wie übrigens noch bequemer aus stark verdünntem Weingeist, beim Erkalten in dünnen, glänzenden Blättchen erhalten wird.

Mit Basen oder Carbonaten liefert die Undecolsäure wohlcharakterisirte, meistens krystallisationsfähige Salze, die, weil schwer löslich, auch durch Doppelzersetzung gewonnen werden können. Einige derselben wurden analysirt um die obige Zusammensetzung zu controlliren. Das Barytsalz, welches sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung in warzigen Krusten ausscheidet, enthielt 27.34 pCt. und 27.31 pCt. Ba, während sich für $(C_{11} H_{17} O_2)_2$ Ba 27.45 pCt. Ba berechnen. Zu seiner Lösung braucht es 212 Theile Wasser von 15.5°. Das Kalksalz enthielt 4.25 pCt. $H_2 O$, die bei 120° entwichen und 9.43 pCt. Ca; der Formel $(C_{11} H_{17} O_2)_2$ Ca, $H_2 O$ entsprechen 4.28 pCt. $H_2 O$ und 9.52 pCt. Ca. Im Silbersalz endlich fanden sich 37.29 pCt. und 37.31 pCt. Ag; die Zusammensetzung $C_{11} H_{17} Ag O_2$ verlangt 37.37 pCt. Ag.

Je nach Anwendung verschiedener Agentien zerreisst auch das Molekül der Undecolsäure unter Bildung von Spaltungsprodukten von verschiedenem Kohlenstoffgehalt, ein Umstand, der sich bekanntlich bei zahlreichen Gliedern der Crotonsäurereihe und der Stearolsäurereihe wiederholt.

Aus der Kalischmelze des Körpers liess sich durch Destillation mit Wasserdampf leicht eine flüssige bei 220—222° siedende Fettsäure isoliren, deren Barytsalz sehr annähernd die Zusammensetzung des heptylsauren Baryts (ber. 34.99 pCt. Ba; gef. 35.21 pCt. Ba) besass und die vermuthlich mit der Oenanthylsäure identisch ist.

Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure vollzieht sich auch hier schon bei tiefer Temperatur. Es wurden dieselben Bedingungen beobachtet, wie bei der Undecylensäure. Beim Eingiessen in Wasser schied sich langsam eine feste Säure aus, die gegen 100°, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie sich in der Kälte schwer löst, definitiv bei 106° schmolz. Sie enthielt 57.77 pCt. und 57.8 pCt. C, sowie 8.96 pCt. und 8.98 pCt. H, was zur Formel der Azelainsäure $C_9 H_{16} O_4$ mit 57.44 pCt. C und 8.51 pCt. H führt. Dies Resultat wird durch eine Silberbestimmung bestätigt: gefunden im Silbersalz 53.93 pCt. und 53.89 pCt. Ag, berechnet für $C_9 H_{14} Ag_2 O_4$ 53.73 pCt. Ag. Zur Darstellung reiner Azelainsäure liegt hier ein sehr bequemer Weg vor, wenn man die Salpetersäure nicht zu heftig einwirken lässt.

Das Studium des Ricinusöls und seiner Derivate wird fortgesetzt, das Verhalten der Ricinusölsäure speciell hat mir ein vergleichendes Studium auch der Oelsäure und ihrer theilweise schon bekannten Spaltungsprodukte wünschenswerth erscheinen lassen. Hierüber soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Basel, Universitäts-Laboratorium, Juni 1878.

---

365. James Moser: Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. Hermann W. Vogel: Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im heute ausgegebenen XI. Hefte dieser Berichte schreibt Hr. Hermann W. Vogel:

„Der für Absorptionsspectren aufgestellte Satz: Jeder Körper hat sein eigenes Spectrum (Moser in Poggendorff's Annalen Bd. 160, S. 177) ist nur unter grossen Einschränkungen zulässig."

Die Fragen, welche Hr. Vogel stellt, sind:

Hat ein Körper mehrere Spectren oder hat jeder Körper sein eigenes Spectrum?

Können total verschiedene Körper gleiche Spectren haben oder hat jeder Körper sein eigenes Spectrum?

Er beantwortet sie dahin:

Ein Körper kann mehrere Spectren haben. Ein Körper hat also kein eigenes Spectrum. Total verschiedene Körper wie Urannitrat und Kaliumpermanganat zeigen Absorptionsbanden in genau derselben Lage. Also habe nicht jeder Körper sein eigenes Spectrum.

Aber die Frage, welche ich untersucht habe, ist eine ganz andere. Sie lautet (Pogg. Ann. Bd. 160, S. 177, Zeile 3 bis 10):

„Ist die Spectralanalyse in der That direct eine qualitative Analyse?

Ist das Spectrum einer Verbindung gleich der Summe der Spectren ihrer Elemente?

Kann man also aus dem Spectrum einer Verbindung einfach ablesen, aus welchen Elementen sie besteht?

Oder aber hat jede chemische Verbindung ihr eigenes, sie charakterisirendes Spectrum?"

Und ich beantwortete diese Frage dahin: „Jede chemische Verbindung hat ihr eigenes Spectrum. Das Spectrum einer Verbindung ist nicht gleich der Summe der Spectren der Elemente. In diesem Zusammenhange ist der Satz ausgesprochen und in diesem Sinne wird er durch die Untersuchungen des Hrn. Vogel nicht im Mindesten eingeschränkt. Zur Vermeidung von Missverständnissen, wie das vor-

liegende habe ich übrigens selbst für Elemente ausdrücklich auseinandergesetzt (S. 198 oben wörtlich):

„Mit dieser (meiner) Entscheidung der Frage ist aber nicht verneint, dass ein Element verschiedene Spectren haben kann u. s. w."

Ich habe den Satz „Jede chemische Verbindung hat ihr eigenes Spectrum" übrigens nicht für Absorptionsspectren aufgestellt, sondern für alle Spectren mit Hilfe der Absorptionsspectren zu beweisen gesucht.

Gerade die Untersuchungen des Hrn. Vogel, sowie die des Hrn. Kundt, u. a. weisen auch für das Gebiet der Absorptionsspectren die Analogie zwischen Verbindungen und Lösungen nach. Nach diesen Untersuchungen ist der Satz nicht nur nicht einzuschränken, sondern im ausgesprochenen Sinne dahin zu erweitern.

Nicht nur jede Verbindung, auch jede Lösung hat ihr eigenes Spectrum.

Berlin, 8. Juli 1878.

---

366. Jul. Züblin: Zur Kenntniss der Azobenzolacetessigsäure und ihrer Homologen.

(Eingegangen am 10. Juli.)

In einer vorläufigen Mittheilung „Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper", beschrieb V. Meyer[1]) die Azophenylacetessigsäure $C_6H_5 \cdots N_2 \cdots CH\begin{cases} CO \cdots CH_3 \\ COOH \end{cases}$, welche er aus Acetessigäther und Diazobenzolnitrat erhalten hatte.

Auf Veranlassung des Hrn. V. Meyer habe ich die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes übernommen.

Da der Name Azophenylacetessigsäure Verwechselungen veranlassen könnte, schlage ich im Einverständniss mit dem Entdecker der Verbindung für sie die Bezeichnung Azobenzolacetessigsäure vor und werde dieselbe in der Folge anwenden.

Die Salze dieser Säure sind wohlcharakterisirte Verbindungen. Das Kalisalz entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Kali, die schweren Metallsalze durch Fällen einer wässerigen Kalisalzlösung mit den betreffenden Salzlösungen.

So bildet

das Kaliumsalz hellgelbe, atlasglänzende Blättchen
- Bariumsalz einen hellgelben Niederschlag
- Bleisalz hellgelbe Flocken
- Silbersalz einen gelben, käsigen Niederschlag
- Kupfersalz einen intensiv gelben Niederschlag

---

[1]) V. Meyer, diese Berichte X, 2075.

Azobenzolacetessigsaures Kalium, $C_{10}H_9N_2O_3.K$

Bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt es sich bei ca. 190° C. vollständig. Die Analyse bewies seine normale Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_3.K$	Gefunden
K	16.02 pCt.	15.93 pCt.

Azobenzolacetessigsaures Silber, $C_{10}H_9N_2O_3.Ag$.

Durch Fällung erhalten, bildet dasselbe ein hellgelbes, nur wenig lichtempfindliches Pulver, das sich beim Erhitzen ohne Verpuffung zersetzt.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_3Ag$	Gefunden
Ag	34.50 pCt.	34.49 pCt.

In Bezug auf die Salze zeigt somit diese gemischte Azoverbindung ein anderes Verhalten als das Azobenzolnitroäthan und seine Homologen; sie sind normal zusammengesetzt, d. h. einbasisch, während die letztgenannten Säuren neben den neutralen mit Vorliebe basische Salze bilden; diese Thatsache ist wohl bedingt durch das Vorhandensein der Carboxylgruppe.

Aethyläther der Azobenzolacetessigsäure $C_{10}H_9N_2O_3.C_2H_5$.

Bei der Darstellung der Azobenzolacetessigsäure nach der Vorschrift V. Meyer's bildet sich, wie dieser schon angegeben, stets ein indifferentes, rothes Harz. Da dies bei einigen Darstellungen ein krystallinisches Aussehen annahm, so war zu vermuthen, dass sich aus demselben ein reiner Körper werde isoliren lassen. Wirklich gelang es mir nach wiederholtem Umkrystallisiren der vorher mit kaltem Wasser tüchtig ausgewaschenen Masse aus Alkohol (wobei man zweckmässig mit etwas Thierkohle behandelt), eine gut charakterisirte Substanz zu gewinnen. — Diese bildet, wenn langsam aus Alkohol krystallisirt, harte, glasglänzende, honiggelbe Krystalle von ansehnlicher Grösse, wenn rasch krystallisirt, ein glänzendes, canariengelbes Pulver; der Schmelzpunkt liegt bei 59.5° C.

Die Analyse bewies, dass der Aethyläther der Azobenzolacetessigsäure vorlag:

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_3.C_2H_5$	Gefunden
C	61.54 pCt.	61.70 pCt.
H	5.98 -	6.35 -
N	11.97 -	12.19 -

Durch Verseifung, welche mit merkwürdiger Leichtigkeit vor sich geht, erhält man aus dem Aether die freie Säure. Löst man nämlich denselben in verdünnter, wässriger Kalilauge (was durch län-

geres Schütteln bewirkt werden kann), so fällt beim Ansäuern ein hellgelber, flockiger Körper nieder, welcher aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 154—155° C. zeigt, und sich als durchaus identisch mit der Azobenzolacetessigsäure erweist.

Die Bildung der Säure nach der mehrerwähnten Vorschrift muss hiernach in zwei, durch die folgenden Gleichungen ausgedrückte Phasen verlaufen:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kaliumacetessigäther}}{C_4H_4KO_3 . C_2H_5} + \underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5 . N_2 . NO_3} = KNO_3 + \underset{\text{Azobenzolacetessigäther}}{C_6H_5 . N_2 . C_4H_4O_3 . C_2H_5}.$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Azobenzolacetessigäther}}{C_6H_5 . N_2 . C_4H_4O_3 . C_2H_5} + KHO = C_2H_5 . OH + \underset{\text{Azobenzolacetessigsaures Kalium}}{C_6H_5 . N_2 . C_4H_4O_3K}.$$

Die sub II. ausgedrückte Verseifung findet erst beim Zufügen von Kalilauge zum Reactionsprodukte statt und erstreckt sich nur auf einen Theil desselben; ein kleinerer Rest bleibt unangegriffen als Aether in dem rothen Harze. Um ausschliesslich Säure zu gewinnen, braucht man nur die alkalische Flüssigkeit vor dem Abfiltriren vom rothen Harze etwas zu erwärmen.

Leider haben sich die Hoffnungen, welche ich auf die Spaltungen der Azobenzolacetessigsäure setzte, nicht realisirt; die für die Derivate des Acetessigäthers charakteristischen Spaltungen, welche die Bildung einfacherer, gemischter Azokörper ermöglichen würden, konnten bis jetzt nicht durchgeführt werden.

Ich versuchte solche zu bewerkstelligen durch die Einwirkung von concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei ca. 170° C. von wässerigem oder alkoholischem Kali am Rückflusskühler, von mässig verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, niemals ist es mir aber gelungen, fassbare Spaltungsprodukte zu erhalten; die Substanz wurde in allen Fällen zerstört, unter Bildung von dunkelgefärbten, schmierigen Zersetzungsprodukten.

Reducirt man die Azobenzolacetessigsäure mit Sn und HCl, so entsteht eine ölige Base, welche ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz liefert; unter sich stimmende Analysen des letzteren führten jedoch zu keiner einfachen Formel.

Para-Azotoluolacetessigsäure $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ N_2 - CH\begin{cases}CO - CH_3\\ COOH.\end{cases}\end{cases}$

Diese Verbindung, das nächste Homologe der Azobenzolacetessigsäure, entsteht bei Einwirkung von Paradiazotoluolnitrat auf Acetessigäther in alkalischer Lösung unter Beobachtung der für die Benzolverbindung gültigen Vorschrift; die Reaction verläuft ganz analog

sowohl ihrem Wesen nach, als auch in den äusseren Erscheinungen. Auch hierbei entstehen Aether und freie Säure neben einander.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Gestalt orangegelber, lebhaft glänzender Nadeln von beträchtlicher Länge. Sie löst sich in Alkali mit gelber Farbe und wird durch Säuren in gelben Flocken wieder abgeschieden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 188—190° C.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	60.00 pCt.	60.39 pCt.
H	5.45 -	5.72 -

Para-Azotoluolacetessigäther $C_{11}H_{11}N_2O_3 . C_2H_5$.

Wird erhalten aus dem mehrerwähnten rothen Harze durch Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man den Aether rein; derselbe bildet entweder ein gelbes Pulver von krystallinischer Beschaffenheit oder gut ausgebildete, glasglänzende, honiggelbe Prismen. Der Schmelzpunkt wurde zu 74° C. gefunden; schon unter dieser Temperatur sintert die Substanz etwas zusammen.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2O_3 . C_2H_5$	Gefunden
C	62.90 pCt.	63.08 pCt.
H	6.45 -	6.56 -

Die Verseifung gelingt eben so leicht, wie beim Azobenzolacetessigäther.

Die Salze gleichen denen der Benzolverbindung völlig.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich versuchte, die von den substituirten Acetessigäthern ableitbaren gemischten Azoverbindungen darzustellen; der Erfolg war gering, da die substituirten Acetessigäther sich gegenüber dem Diazobenzol wenig reactionsfähig erweisen. Während in der Regel schmierige Produkte erhalten wurden, gelang es mir nur aus dem Methylacetessigäther kleine Mengen einer krystallisirbaren Säure zu gewinnen, welche bei 180° C. unter Zersetzung schmilzt. Ich habe dieselbe nicht näher untersucht.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

367. Otto Hecht: Ueber die Oxydationsprodukte des β-Hexyljodürs, Hexylenbromürs und Monobromhexylens aus Mannit.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die in Nachfolgendem beschriebenen Versuche wurden in doppelter Absicht ausgeführt. Einerseits sollten weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Hexylverbindungen gewonnen werden; andererseits war zu prüfen, ob die bei der Oxydation von Alkoholen, Ketonen und ähnlichen Körpern stattfindenden Regelmässig-

keiten sich in der Weise auf die Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffradicalen würden übertragen lassen, dass auch hier der Angriff des Sauerstoffs und die Spaltung der Kohlenstoffkette an demjenigen Kohlenstoffatome (bez. denjenigen Kohlenstoffatomen) eintreten werde, welches bereits mit negativen Radicalen, hier also mit Halogenen in Verbindung steht [1]).

1. β-Hexyljodür.

Oxydation. 10 g Jodür wurden mit einer Oxydationsmischung, welche aus 21 g Kaliumbichromat und 37.5 g Schwefelsäure, in Wasser bis zu 300 ccm gelöst, bestand, am Rückflusskühler 9 Stunden lang gekocht. Beim Beginn des Siedens trat alsbald Ausscheidung von Jod und Entwickelung von Kohlensäure ein. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaction des heftigen Stossens wegen unterbrochen, obwohl das Jodür noch nicht verschwunden war. Das Jod wurde durch Ausschütteln mit Quecksilber entfernt und die filtrirte Flüssigkeit der fractionirten Destillation unter Ersetzung des verdampften Wassers unterworfen. Es wurden 5 Fractionen erhalten, welche mit kohlensaurem Silber Salze von folgendem Silbergehalt gaben:

57.4 58.5 59.9 60.8 63.0 pCt. Ag.

Da buttersaures Silber 55.4, essigsaures 64.7 pCt. Silber verlangt, so geht aus den gefundenen Zahlen hervor, dass die organischen Oxydationsprodukte (abgesehen von der stets auftretenden Kohlensäure) aus Essigsäure und Buttersäure bestanden, welche überdies noch durch ihre bekannten Reactionen nachgewiesen wurden. Indessen blieb die Menge der erhaltenen organischen Säuren weit hinter denjenigen zurück, welche aus 10 g Jodür zu erwarten war, und vermuthete ich desshalb, es möchten dieselben beim Ausschütteln mit Quecksilber theilweise in Form schwer löslicher Quecksilberoxydulsalze zurückgehalten worden sein. Es wurde desshalb ein zweiter Oxydationsversuch angestellt, welcher sich vom ersten dadurch unterschied, dass das Ausschütteln mit Quecksilber unterblieb. Statt dessen wurde die erkaltete Flüssigkeit durch ein nasses Filter filtrirt, auf welchen neben etwas Jod eine nicht unbeträchtliche Menge brauner Schmiere zurückblieb, welche ganz das Aussehen und Verhalten von durch Einwirkung freien Jodes zersetzten Hexyljodür zeigte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde, wie oben angegeben, destillirt und die einzelnen Fractionen mit kohlensaurem Silber neutralisirt, wobei das mit übergegangene Jod selbstverständlich als Jodsilber entfernt. Das 1. Silbersalz enthielt 56.7, das letzte 62.8 pCt. Ag. Das Resultat war

[1]) Von Halogenverbindungen der Fettreihe sind, so viel mir bekannt, bis jetzt nur Aethyljodür, Amyljodür und Isopropyljodür durch Chapman und Thorp (Ann. 142, 174) auf ihre Oxydationsprodukte untersucht worden.

also das nämliche, wie beim ersten Versuch; auch die Menge der erhaltenen Säuren war nicht grösser, da eben nur ein Theil des Jodürs nach der Gleichung

$$2C_6H_{13}J + 9O = 2C_2H_4O_2 + 2C_4H_8O_2 + J_2 + H_2O$$

oxydirt, der grössere Theil durch das ausgeschiedene Jod anderweitig zersetzt worden war.

Die erhaltenen Resultate stehen mit der für das β-Hexyljodür ziemlich allgemein angenommenen Formel

$$CH_3 \cdots CHJ \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$$

völlig in Einklang. Indessen hat Lieben vor einigen Jahren (Liebig's Ann. 178, 40, Anmerk.) mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass diese Formel noch keineswegs streng bewiesen sei, sondern das Jodür möglicherweise auch nach der Formel

$$CH_3 \cdots CH_2 \cdots CHJ \cdots C_3H_7$$

constituirt sein könne, wenn man von der Voraussetzung ausgehe, dass bei der Ueberführung desselben in β-Hexylalkohol mittelst Silberoxyd eine Abspaltung von HJ und Anlagerung von HO ··· H stattfinde. Da derselbe Einwand auch den Resultaten des Oxydationsversuches gegenüber besteht, so untersuchte ich, ob beim Kochen von Hexyljodür mit verdünnter Schwefelsäure eine Abspaltung von Jodwasserstoff eintrete.

Verhalten des β-Hexyljodürs beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. 10 g Jodür wurden mit 37.5 g Schwefelsäure, die mit Wasser auf 300 ccm verdünnt war, am Rückflusskühler 10 Stunden lang gekocht. Die Schwefelsäure färbte sich dabei gelblich und das zurückgebliebene Jodür nahm die grünbraune Farbe an, welche ihm freies Jod stets ertheilt; es wog nur noch 6.5 g. Die wässerige Flüssigkeit zeigte die Reactionen von Jodwasserstoffsäure und freiem Jod, und die quantitative Bestimmung ergab einen Gehalt von 1.0738 g gelöstem Jod, entsprechend 1.8 g zersetztem Jodür. Das zurückgebliebene Jodür wurde nach dem Waschen und Trocknen destillirt; es siedete unter fortwährender Zersetzung von 173° bis über 200°, während der Siedepunkt des reinen Jodürs bei 167° liegt. Es verhielt sich demnach ganz so, wie Hexyljodür, welches noch Jod aufgenommen hat.

Dieser Versuch zeigt, dass beim Kochen des Jodürs mit verdünnter Schwefelsäure von der bei der Oxydation angewandten Concentration in der That eine Abspaltung von Jodwasserstoff stattfindet, dass die erhaltenen Säuren also möglicher Weise nicht durch directe Oxydation des Jodürs, sondern durch Oxydation des daraus gebildeten Hexylens entstanden sein können. Die definitive Feststellung der Constitutionsformel des β-Hexyljodürs muss sonach späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben und habe ich zu diesem Zwecke die

aus dem Jodür mittelst Cyankalium u. s. w. entstehende Heptylsäure dargestellt, deren Oxydationsprodukte, wie ich hoffe, die Frage entscheiden werden.

II. Hexylenbromür.

Oxydation. Die Constitution des Hexylenbromürs ist durch meine früheren Untersuchungen schon aufgeklärt (s. S. 1154 d. Berichte) und wurde die Oxydation dieses Bromürs hauptsächlich zu dem Zweck unternommen, die Eingangs aufgestellte Oxydationsregel an einer Verbindung von bekannter Constitution zu prüfen.

Das auf 10 g Bromür verwendete Oxydationsgemisch enthielt 24 g Kaliumbichromat und 43.4 g Schwefelsäure (1.83 spec. Gew.) in Wasser bis zu 200 ccm. gelöst. Nach 26stündigem Kochen, während dessen Kohlensäureentwickelung beobachtet wurde, hatte sich die Flüssigkeit gelblichgrün gefärbt. Beim Filtriren durch ein nasses Filter blieben 7.15 g scheinbar unverändertes Bromür zurück. Nach der üblichen Reinigung wurden darin 71.8 pCt. Brom gefunden, während $C_6H_{12}Br_2$ 65.6 pCt. und $C_6H_{11}Br_3$ 74.3 pCt. verlangt. Der unoxydirte Rückstand war demnach grösstentheils in Monobromhexylendibromür übergegangen, woraus sich auch erklärt, dass während der Oxydation nur Spuren von freiem Brom wahrgenommen werden konnten. Die gebildeten Säuren wurden auf mehrfach erwähnte Weise abdestillirt und in Silbersalze von folgendem Silbergehalt übergeführt:

I.	II.	III.	IV.	V.
57.8	60.1	60.4	62.2	63.8

Es waren also Buttersäure und Essigsäure entstanden, und die Oxydation hatte den erwarteten Verlauf genommen, indem die beiden mit Br verbundenen Kohlenstoffatome zu Carboxyl oxydirt wurden.

Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure. Es war nun noch zu prüfen, ob die Oxydation des Bromürs eine Zersetzung desselben unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure vorausgegangen sein könne. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Hexylenbromür mit 43.5 g Schwefelsäure, welche mit Wasser auf 200 ccm verdünnt war, 26 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war der grösste Theil des Bromürs gelöst und der Rest in eine braune, theerige, zur Untersuchung ungeeignete Schmiere verwandelt. Die filtrirte Schwefelsäure zeigte starke Reaction auf Bromwasserstoff; derselbe wurde in einem Theil quantitativ bestimmt. Es ergaben sich — auf die Gesammtmenge berechnet — 4.6126 g H Br, welche die Zersetzung von 6.95 g Hexylenbromür unter vollständiger Ausscheidung des Broms voraussetzen. Der zur Brombestimmung nicht verwendete Antheil der Schwefelsäure wurde mit Potasche übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug destillirt.

Nachdem der Aether übergegangen, stieg das Thermometer fast plötzlich auf 200°, und es destillirte nun zwischen 200—220° eine geringe Menge einer farblosen, öligen, bromfreien Flüssigkeit über, welche in jeder Beziehung mit Hexylenglycol übereinstimmte. Dasselbe ist offenbar nach der Gleichung entstanden:

$$C_6H_{12}Br_2 + 2H_2O = C_6H_{12}(OH)_2 + 2HBr.$$

Ob diese interessante Bildungsweise des Hexylenglycols sich zur Darstellung dieses und anderer Glycole eigne, darüber hoffe ich der Gesellschaft in Bälde Mittheilung machen zu können. Soviel kann ich jetzt bereits angeben, dass die Umwandlung des Bromürs in Glycol selbst beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und, wie es scheint, sogar mit Wasser allein vor sich geht. Wenigstens erhält man bei der Destillation von vollkommen neutralem Hexylenbromür im Wasserdampfstrom stets ein stark saures Destillat.

Nach dem Resultate des vorstehenden Versuches ist die Vermuthung gerechtfertigt, dass bei der Oxydation des Hexylenbromürs mit Chromsäuremischung Glycolbildung der Oxydation vorausging. In Bezug auf die Schlüsse, welche aus der Natur der Oxydationsprodukte auf die Constitution des Bromürs zu ziehen wären, ist dies indessen gänzlich irrelevant. Auffallend könnte dabei erscheinen, dass während verdünnte Schwefelsäure für sich allein eine sehr vollständige Zersetzung des Bromürs bewirkte, dieselbe Menge Säure mit Kaliumbichromat zusammen unter übrigens gleichen Bedingungen nur einen geringen Theil des Bromürs zersetzte. Dies erklärt sich jedoch dadurch, dass in der Oxydationsmischung sämmtliches freiwerdende Brom sofort substituirend wirkte, so dass die Oxydation von $\frac{1}{3}$ des des Hexenbromürs ausreichen musste, um die übrigen $\frac{2}{3}$ in das schwerer angreifbare Monobromhexylendibromür überzuführen, was mit den oben angegebenen Versuchsresultaten in befriedigender Weise übereinstimmt.

III. Monobromhexylen.

Oxydation. Nachdem durch frühere Untersuchungen für Hexenbromür und Hexoylen folgende Constitutionsformeln nachgewiesen worden sind:

$$C_6H_{12}Br_2 = CH_3 \cdots CHBr \cdots CHBr \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$$
$$C_6H_{10} = CH_3 \cdots C \equiv C \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3,$$

kann dem zwischen beiden stehenden Monobromür nur eine der beiden nachstehenden Formeln zukommen:

1) $CH_3 \cdots CBr = CH \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$
2) $CH_3 \cdots CH = CBr \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3$.

Welche von diesen Formeln die richtige ist, kann durch Oxydation nicht entschieden werden, da beide Verbindungen die nämlichen Oxydationsprodukte, Essigsäure, Buttersäure und Brom geben müssen.

10 g Monobromhexylen wurden mit 31 g Kaliumbichromat und 57.2 g Schwefelsäure, welche Oxydationsmischung mit Wasser auf 250 cc verdünnt war, 26 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei wurde unvermeidliche Kohlensäureentwickelung beobachtet; Brommdämpfe zeigten sich in geringer Menge; die Flüssigkeit färbte sich rein grün. Beim Abfiltriren blieben 3.1 g unoxydirtes Bromür zurück, welches einen Bromgehalt von 64.0 pCt. besass. Da Monobromhexen 49.1, ein zweifach bromsubstituirtes Hexylen aber 66.1 pCt. Brom verlangt, so geht daraus hervor, dass der Rückstand annähernd nach der Formel $C_6H_{10}Br_2$ zusammengesetzt war. Die abdestillirten Säuren lieferten Silbersalze von folgendem Metallgehalt:

I	II	III	IV	V
56.4	57.0	57.5	61.1	63.5

Wie vorauszusehen, waren Buttersäure und Essigsäure entstanden.

Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure. Aus ähnlichen Gründen wie bei den zwei vorher untersuchten Halogenverbindungen wurde auch hier das Verhalten beim Kochen mit der gleichen Menge verdünnter Schwefelsäure, welche bei der Oxydation verwendet worden war, untersucht. Die 10 g Monobromhexylen verminderten bei 6stündigem Kochen ihr Volum nur wenig und färbten sich unbedeutend gelblich. Beim Abfiltriren blieben 7.7 g Bromür mit einem Bromgehalt von 48.3 pCt. zurück. Da die Formel $C_6H_{11}Br$ 49.1 pCt. Br verlangt, so lässt der etwas niedrieger gefundene Bromgehalt die Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Körpers, vielleicht des dem Bromür entsprechenden Ketones vermuthen. Der Siedepunkt des rückständigen Bromürs war freilich durch die geringe Beimengung nicht verändert worden; es destillirte zwischen 138—141°. In der Schwefelsäure wurden nur 0.3767 g HBr, welche 0.758 g zersetztem Bromür entsprechen, aufgefunden. Die Schwefelsäure hatte mithin eine nur unbedeutende Zersetzung bewirkt, welche weit hinter der durch das Oxydationsgemisch hervorgebrachten zurückblieb. Die Oxydation scheint also in diesem Fall eine directe gewesen zu sein, nach der Gleichung

$$2C_6H_{11}Br + H_2O + 7O = 2C_2H_4O_2 + 2C_4H_8O_2 + Br_2.$$

Die Resultate vorstehenden Versuche dürften geeignet sein, die im Eingang aufgestellte Vermuthung über den Verlauf der Oxydation bei Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffradicalen (Chromsäure als Oxydationsmittel vorausgesetzt) zu bestätigen, wonach unter Ausscheidung des Halogens diejenigen Kohlenstoffatome in COOH übergeführt werden, welche vorher an jenes gebunden waren, und der Zerfall der Kohlenstoffkette sich im übrigen nach der Popoff'schen Oxydationsregel richtet,

so dass bei vorsichtiger Anwendung die Oxydation zur Constitutionsbestimmung der Halogenüre geeignet erscheint. Um die Resultate nicht zu trüben, möchte es übrigens zweckmässig sein, die Oxydation stets nur so weit zu führen, dass die freiwerdenden Halogene (besonders Br und Cl) noch vollständig von dem unoxydirten Rückstand aufgenommen werden können. Derselbe Zweck könnte vielleicht noch sicherer dadurch erreicht werden, dass man der Oxydationsmischung soviel schwefelsaures oder chromsaures Silber zufügte, als nöthig ist, um die freiwerdenden Halogene vollständig zu binden.

Würzburg, den 6. Juli 1878.

---

368. K. Zulkowsky: Nachtrag bezüglich des Corallins und seiner Bestandtheile.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In einer von P. Gukassianz verfassten und im 10. Hefte dieser Berichte S. 1179 erschienenen Abhandlung: „Ueber die Bildung des rohen Corallins", wird in dem Schlusssatz auf meine Arbeiten über denselben Gegenstand hingewiesen, von deren Veröffentlichung sich der Verfasser „wichtige Aufschlüsse" verspricht. Da nun seit der Zeit, als ich in diesen Berichten den Abschluss meiner Untersuchungen angezeigt [1]), und ihre baldige Publicirung in Aussicht stellte, mehr als 4 Monate verflossen sind und letztere noch immer auf sich warten lässt, so sehe ich mich zu meiner Rechtfertigung genöthigt, folgende Mittheilung zu machen:

Die bewusste Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilin-Gruppe" wurde schon am 14. März l. J. der kaiserlichen Akademie in Wien überreicht, von derselben zum Abdruck in ihre Sitzungsberichte bestimmt, ist jedoch bis zur Stunde meines Wissens noch nicht im Druck erschienen.

Ich habe indessen gegründete Hoffnung, dass diese ungewöhnliche Verzögerung in wenigen Tagen ihren Abschluss finden dürfte [2]).

Meine Arbeiten über das Corallin, deren Ergebnisse ich in obiger Abhandlung niedergelegt und die ich noch immer fortsetze, stehen aber mit Gukassianz' Resultaten nicht in Uebereinstimmung, deshalb erscheint es geboten meine hierüber genommene Erfahrungen in Kürze mitzutheilen.

Obwohl ich die Darstellung des Corallins nach allen Richtungen modificirte, so resultirte doch niemals eine einzige Substanz, sondern ein Gemisch mehrerer, welche zwei verschiedenen Gruppen angehören.

---

[1]) Diese Berichte XI, 391.

[2]) Die letzte Correctur habe ich vor wenigen Tagen zurückgesandt.

In die erste Gruppe gehören krystallisirbare Körper, nämlich: Aurin und seine Verwandten; also jene Stoffe, die in meiner Notiz [1]) unter 1 bis inclusive 4 angeführt erscheinen. Dieselben betragen circa 20 pCt. vom Gewichte des Rohcorallins. Alle Thatsachen sprechen dafür, dass diese krystallinischen der Aurin-Gruppe zugehörigen Substanzen der nascirenden Kohlensäure ihre Entstehung verdanken z. B.

$$\underset{\text{Phenol.}}{3\,(C_6H_6O)} + CO_2 = \underset{\text{Aurin.}}{C_{19}H_{14}O_3} + 2\,H_2O$$

Die Hauptmasse, d. h. circa 80 pCt., des Corallins ist ein Gemisch zweier amorpher Körper, deren Natur ich erst in neuerer Zeit richtiger erkannt habe und deren weitere Untersuchung noch manches Schätzbare für die Chemie der künstlichen Farbstoffe ergeben dürfte.

Die amorphen Corallinbestandtheile sind unstreitig das Resultat nascirenden Kohlenoxyds und es erklärt sich hieraus die Unmöglichkeit den chemischen Process auf die Bildung eines einzigen Körpers einzuschränken.

Der eine derselben ist ein harzartiger Stoff und kein Pigment, den ich einmal als Pseudorosolsäure bezeichnet habe [2]). Diese Bezeichnung ist nicht glücklich gewählt, denn eigentlich würde dieser Name dem zweiten Gemengtheil gebühren, welcher einen neuen Farbstoff darstellt, keine harzige Beschaffenheit besitzt und durch Oxydation des ersteren erhalten werden kann.

Die Untersuchung der amorphen Bestandtheile, die ich anfangs nur so nebenbei in Angriff genommen, hat zu dem hochinteressanten Ergebnisse geführt, dass der färbende Bestandtheil eine isomere Verbindung des Phenol-Phtaleïns darstellt.

Aus diesem Grunde möchte ich mir den Vorschlag erlauben denselben Corallin-Phtaleïn zu benennen.

Obwohl dieser Farbstoff amorph ist, so stimmen die Analysen bei Präparaten verschiedener Abstammung derart überein, dass an der Richtigkeit des Gesagten kaum zu zweifeln ist. Z. B.

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$
C	75.91	76.08	76.05	75.14	75.47
H	4.44	4.53	4.54	4.54	4.40.

Löst man diese Substanz in Eisessig auf und setzt Brom im Ueberschusse zu, so wird durch Wasser ein hellziegelrother, amorpher Körper herausgefällt, welcher sich als das Tetrabromprodukt des Corallin-Phtaleïns herausstellte. Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_4O_4$
C	37.64	37.61	37.85	37.85
H	1.50	1.57	1.52	1.57
Br	51.0	—	—	50.5.

[1]) Diese Berichte XI, 391. [2]) Ebendaselbst X, 460.

Man weiss, dass die Phtaleïne mit Vorliebe Tetrabrom-Verbindungen bilden, die Analogie mit diesen Substanzen ist also unverkennbar.

Trägt man Corallin-Phtaleïn in concentrirte Salpetersäure ein, so wird es unter Erwärmen gelöst. Durch Wasser wird ein schwefelgelber, amorpher Körper gefällt, der Schafwolle wie Pikrinsäure färbt. Derselbe ist als ein Tetranitroprodukt anzusehen, obgleich die Analysen einen etwas kleineren Kohlenstoffgehalt ergaben. Es wurde gefunden:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{10}O_4(NO_2)_4$
C	46.90	47.01	48.19
H	2.01	1.99	2.00
N	11.49	—	11.24.

Wenn dem Corallin-Phtaleïn die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ zukömmt, so dürfte die Zusammensetzung des harzigen Bestandtheils einer der beiden nachfolgenden Formeln, d. h.

$$C_{20}H_{16}O_4 \text{ oder } C_{20}H_{14}O_3$$

entsprechen.

Körper dieser Zusammensetzung wurden von Baeyer dargestellt[1]), aus denen durch Oxydation zwei isomere Verbindungen hervorgehen; nämlich:

$$\underset{\text{Phenol-Phtalin.}}{C_{20}H_{16}O_4} + O = \underset{\text{Phtaelin.}}{C_{20}H_{14}O_4} + H_2O$$

$$\underset{\text{Phenol-Phtalidin.}}{C_{20}H_{14}O_3} + O = \underset{\text{Phtalideïn.}}{C_{20}H_{14}O_4}$$

Der harzige Corallin-Bestandtheil wäre somit als eine isomere Verbindung des Phtalins oder des Phtalidins anzusehen. Die mit demselben ausgeführten Analysen haben, wie vorauszusehen war, nicht jene wünschenswerthe Uebereinstimmung gezeigt; die hiebei gewonnenen Resultate machen indess die Formel $C_{20}H_{16}O_4$ wahrscheinlicher.

Die Bildung eines solchen Körpers geht aber ungezwungen aus folgender Gleichung hervor:

$$\underset{\text{Phenol}}{3(C_6H_6O)} + 2CO = \underset{\text{Corallin-Phtalin.}}{C_{20}H_{16}O_4} + H_2O$$

Dale und Schorlemmer glaubten das Aurin entstehe auf ganz analoge Weise nämlich:

$$3(C_6H_6O) + 2CO = \underset{\text{Aurin}}{C_{20}H_{14}O_3} + 2H_2O$$

und haben dieser Gleichung zuliebe dem Aurin eine andere Zusammensetzung zugemuthet als es in der That besitzt, während sich in Wirklichkeit ein der Gruppe der Phtaline zugehöriger Körper bildet.

[1]) Diese Berichte IX, 1230.

Das Corallin-Phtaleïn färbt gebeizte Wolle oder Seide goldgelb ähnlich wie der Orlean, ungebeizte nicht.

Ich versuchte diesen Farbstoff mit wässerigem und alkoholischem Ammoniak, ferner mit Anilin zu behandeln, in ähnlicher Weise wie man aus Corallin das sogenannte rothe Corallin und das Azulin darzustellen pflegt, und machte hierbei die Wahrnehmung, dass dieser Process niemals glatt verläuft, sondern von tiefer eingreifenden Zersetzungen begleitet ist. Ich konnte nur soviel constatiren, dass Ammoniak eine rothe und Anilin eine blaue Verbindung liefert, die aber von den Zersetzungsprodukten nicht befreit werden konnten.

Endlich schien es wichtig, die Acetylverbindung dieses Körpers darzustellen, um über die Lagerungsverhältnisse der Atome irgend welche Aufschlüsse zu erhalten. Weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Acetylchlorid wollte die Acetylirung gelingen, stets traten harzige Produkte auf. Diese Wahrnehmungen machen es wahrscheinlich, dass das Corallin-Phtaleïn im Gegensatze zu Phenol-Phtaleïn keine Hydroxylgruppen enthält und als ein Chinon aufzufassen ist, welchem die Formel

$$C_{20}H_{14}O_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$$

zukömmt.

Damit wäre auch erklärt, warum die Behandlung mit Ammoniak oder Anilin nicht die erhofften Resultate geliefert. Man wird hoffentlich auf Umwegen zu demselben Ziel gelangen, wenn man die Hydroverbindung diesem Processe unterwirft, und die Reactionsprodukte einer geeigneten Oxydation unterwirft.

Ist obige Annahme richtig, so müsste die Acetylirung des Hydroproduktes ohne Anstand vor sich gehen; und das ist auch thatsächlich der Fall.

Wenn man dasselbe mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge von Essigsäureanhydrid zusammenbringt, so findet rasch eine Lösung statt. Die etwas braungelbe Färbung verschwindet beim Erhitzen alsbald und wenn die Flüssigkeit nach ca. einviertelstündigem Kochen in Wasser gegossen wird, so entsteht ein milchweisser Niederschlag, der sich aber nur dann absetzt, wenn man etwas Salzsäure zufügt. Durch Wiederauflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure wurde eine Reinigung vorgenommen.

Dieser Körper ist weiss, amorph, schmilzt schon bei 100° C. (wie es scheint unter theilweiser Zersetzung), und wird beim Reiben ausserordentlich elektrisch. Die Analyse des bei Zimmertemperatur im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab:

C	74.6	74.01	74.57	74.00
H	4.7	4.53	4.47	4.59.

Diese Zahlen ergeben jedoch nicht die erwartete Formel

$$C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$$

welche verlangt C 71.30, H 4.95, sondern $C_{20}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$; denn diese erfordert C 74.61, H 4.66.

Aus dieser Acetylverbindung müsste also gefolgert werden, dass dem ursprünglichen Körper die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ und nicht $C_{20}H_{16}O_4$ zukömmt; ich bin jedoch weit eher geneigt anzunehmen, dass letztere Formel die richtige sei und dass durch die Einwirkung eines Ueberschusses von Essigsäureanhydrid eine Abspaltung von Wasser erfolgt; ein Vorgang, wie ihn Baeyer bei seinem Phtalin ebenfalls beobachtet hat, wenn er auf dasselbe concentrirte Schwefelsäure einwirken liess[1]). Es lässt sich derselbe durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$\underset{\text{Phtalin.}}{C_{20}H_{16}O_4} = \underset{\text{Phtalidin.}}{C_{20}H_{14}O_3} + H_2O.$$

Die durch Acetylirung des harzigen Corallin-Bestandtheiles erhaltene Substanz wäre demnach das Biacetyl-Derivat einer mit dem Phenol-Phtalidin isomeren Substanz.

Merkwürdiger Weise fand auch Baeyer, dass die Darstellung des Biacetylphtalins sehr schwer gelingt, weil sich hierbei sehr leicht Phtalidin bildet[2]).

Aus diesen, wenn auch nur lückenhaften Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Hauptmasse des Corallins aus Substanzen besteht, welche mit Baeyer's Phtaleïnen in den allerengsten Beziehungen stehen.

Baeyer's Phenol-Phtaleïn und seine Abkömmlinge gehen aus dem Phtalsäure-Anhydrid hervor, welch' letzteres der Orthoreihe angehört.

Das Phtalin und Phtaleïn des Corallins dürften der Parareihe angehören. Ich glaube, dass deren Bildung vom Parasulfophenol ausgeht, welch' letzteres ja immer entsteht, wenn Schwefelsäure auf Phenol in der Wärme einwirkt. Durch die gleichzeitige Einwirkung nascirenden Kohlenoxyds und der Wärme ist eine Abspaltung von Schwefelsäure und Bildung von Corallin-Phtalin recht gut denkbar; ein Vorgang, der in folgender Gleichung seinen Ausdruck findet:

$$\underset{\text{Parasulfophenol}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}{}_1OH\\{}_4SO_3H\end{matrix}\right.} + 2CO + \underset{\text{Phenol}}{2(C_6H_5,OH)}$$

$$= \underset{\text{Para-Phenolphtalin oder Corallin-Phtalin.}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}{}_1C(OH)\cdots C_6H_4,OH\\ \vdots\\ {}_4C(OH)\cdots C_6H_4,OH\end{matrix}\right.} + SO_4H_2$$

---

[1]) Diese Berichte IX, 1234.
[2]) Ebendaselbst IX, 1233.

Diese Structurformel des Phtalins weicht von der Baeyer's auch noch darin ab, dass an jedem CO ein H angelagert ist. Dadurch ist der Liebermann-Schwarzer'schen Reaction Rechnung getragen, bei welcher Salicylaldehyd, also die Gruppe COH wirksam auftritt, ohne zu weitgehenden Atomwanderungen greifen zu müssen. Baeyer's Formel ist bekanntlich:

$$C_6H_4 \begin{cases} {}^{1}CH(OH) \cdots C_6H_4 , OH \\ {}^{2}CO \cdots C_6H_4 . OH \end{cases}$$

Phenol-Phtalin.

Was die übrigen von P. Gukassianz gemachten Wahrnehmungen über die Bildung des Corallins anbetrifft, so habe ich, der ich mich vor Allem mit diesem Gegenstande beschäftigt und die Ausbeute von 17 auf 70 pCt. gesteigert habe, ebenfalls gefunden, dass die entweichenden Gase aus Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Theilen bestehen, somit aus der Zersetzung der Oxalsäure durch Schwefelsäure hervorgehen. Es wäre indess ein Irrthum, daraus den Schluss zu ziehen, dass der Rest der Oxalsäure gänzlich zur Farbstoffbildung verwandt wird.

Erzeugt man Corallin in einer mit einem Kühler versehenen Retorte und fängt die überdestillirende Flüssigkeit auf, so scheidet sich dieselbe in 2 Schichten, von denen die eine aus Phenol besteht, die andere wässeriger Natur ist und eine saure Reactein zeigt. Sättigt man letztere mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten Krystalle anschiessen, die aus ameisensaurem Baryt bestehen; ein Beweis, dass die Zerlegung der Oxalsäure auch in anderer Weise stattfindet.

Brünn, Laborat. f. chem. Technol. a. d. k. k. techn. Hochsch.

---

369. M. Salzmann u. H. Wichelhaus: Ueber die Herstellung von Benzol aus Braunkohlentheeröl.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

Im Anschlusse an unsere Notiz über die Verwandlung gewisser Antheile des Braunkohlentheers in Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe auf S. 802 dieses Jahrgangs theilen wir hierdurch unsere weiteren Erfahrungen über den Gegenstand mit.

Sucht man die Frage ganz allgemein zu beantworten, wie Benzol aus den Kohlenwasserstoffen solcher Reihen, die verhältnissmässig weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff enthalten, entstehen kann, so ergeben sich drei Möglichkeiten: es kann nämlich entweder Kohlenstoff aufgenommen, oder Wasserstoff entzogen, oder eine Spaltung in kohlenstoffreichere und kohlenstoffärmere Verbindungen bewirkt werden.

Die erstere Möglichkeit ist von den HH. Liebermann und Burg[1]) bereits besprochen worden; je länger wir uns mit dem Gegenstand beschäftigt, desto mehr haben wir die Aufnahme von Kohlenstoff für ausgeschlossen halten müssen, weil man unter den übrigens verschiedensten Umständen immer die Abscheidung von Kohlenstoff bei dem Umwandlungsprocesse beobachtet.

Um ferner die Wasserstoffentziehung zu Wege zu bringen, haben wir die Dämpfe der Theeröle mit Luft und mit Sauerstoff gemengt und dann erhitzt. Bei Anwendung von Luft war immer die Bildung von Wasser zu constatiren; doch ist dies offenbar nur ein secundärer Vorgang und wird *ceteris paribus* die Ausbeute dadurch nicht verbessert, wie die nachfolgende tabellarische Zusammensetzung zeigt. Der Erfolg von Sauerstoffzumischung (bei Beschickung des Glührohrs mit Bimsstein) konnte nicht genauer festgestellt werden, weil immer unbedeutende, aber regelmässig wiederkehrende Explosionen eintraten.

Demnach muss die Erklärung des Vorgangs in einer Spaltung der Kohlenwasserstoffe gefunden werden, bei welcher das auftretende Gas das wasserstoffreichere Produkt ausmacht. Unter diesen Umständen kommt Alles auf die Substanz an, welche die Spaltung bewirkt. Nun sind als Contactsubstanzen ausser Bimsstein, Holzkohle u. dgl. noch Platinschwamm und Knochenkohle durch ihre Wirkungen hervorragend. Platin ist bereits von Letny[2]) in Form von platinirter Kohle zur Anwendung gebracht worden; wir haben platinirten Asbest gewählt und ausserdem 2 Sorten Knochenkohle hinzugezogen. Die eine der letzteren hat sich dann schliesslich als die wirksamste von allen erwiesen, wie der Vergleich der nachstehend mitgetheilten Zahlen ergiebt. Das leere Rohr gab, wie auch Burg und Liebermann sowie Letny (l. c.) fanden, durchweg schlechte Resultate.

Das benutzte Oel vom spec. Gewicht 0.8711 bei 18° war unter dem Namen „helles Braunkohlentheeröl, Gasöl" aus Rehmsdorf bezogen. Dasselbe beginnt bei 170° C. Dämpfe zu entwickeln und fängt bei 250° C. zu sieden an. Die dritte Fraction (über 340° siedend) erstarrt bei Zimmertemperatur zum grossen Theil.

Das angewandte schmiedeeiserne Rohr von 2.5 cm Seele und 1 m Länge wurde auf dem Verbrennungsofen zur eben sichtbaren Rothgluth erhitzt. Die Dauer eines jeden Versuches war bei Anwendung von 500 g Material 8 Stunden, und sind die Zahlen in den Tabellen die Mittel aus mehreren dieser gut übereinstimmenden Versuche.

Sowohl der Platinasbest, wie die verschiedenen Kohlen und der Bimsstein zeigten sich nach dem Versuche durch und durch mit harter, glänzender Kohle bedeckt.

---

[1]) Diese Berichte XI, 723.

[2]) Diese Berichte XI, 1210 und 342; ebendaselbt X, 412 sowie Journ. d. russ. chem. Ges. Februar-Heft 1877 und Dingl. polyt. Journ. 227, S. 82.

Jeder Versuch mit 500 g Oel beendet in 8 Stunden.

Versuch	Fractionen des Rohöls			Zusammensetzung des erhaltenen Theers						
				Gesammtausbeute		Fractionen in Procenten des Rohöls				
	Siedepunkt	spec. Gew. bei 18° C.	Ausbeute in pCt.	spec. Gew. bei 18° C.	in pCt. von Rohöl	I 75—120° C.	II 120—220° C.	III 220—320° C.	IV über 320° C.	V flüssiger Rückstand
I	250—300°	0.8623	75 pCt.	0.9029	59	3.5	7.5	33.0	8.0	7.0
II	300—340	0.8768	15	0.8890	70	2.8	6.4	26.0	20.8	13.6
III	über 340	0.9144	10	0.9285	65	2.2	6.8	12.6	18.6	24.8

Tabelle II.

Prüfung des anzuwendenden porösen Materials unter Benutzung von Fraction I (Siedepunkt 250—300°; spec. Gew. 0.8623 bei 18° C.) des Rohöls vom spec. Gewicht 0.8711 bei 18° C. Jeder Versuch mit 500 g beendet in 8 Stunden.

Versuch	angewandtes Material	Gesammtausbeute		Fractionen in Procenten des Rohöls				
		spec. Gew. bei 18° C.	in pCt. von Rohöl	I	II	III	IV	V
				Siedepunkt 75—120° C. sp. G. b. 18° C. 0.7546	120—220° C. 0.8207	220—320° C. 0.8949	über 320° C. 0.9178	flüssiger Rückstand 1.0151
I	Bimsstein	0.9240	55 pCt.	4.0	9.0	32.0	4.2	5.8
II	Holzkohle	0.9029	60 -	3.5	7.5	33.0	8.4	7.0
III	Thierkohle, kleinkörnig	0.8859	65 -	3.6	9.1	33.2	9.2	10.0
IV	- grosskörnig	0.9281	45 -	4.5	11.0	23.5	2.0	3.5
V	Platinasbest	0.9018	60 -	3.9	8.5	25.2	13.0	9.8
VI	- mit Luft[1])	0.8869	67 -	3.0[2])	6.0	48.2	1.0	8.6
VII	Thierkohle, grossk.[1])	0.9316	43 -	3.2[2])	10.2	21.5	2.1	5.6
VIII	Bimsstein[1])	0.9090	60 -	3.5[2])	9.8	34.5	4.4	8.2

[1]) Es wurden in 8 Stunden 80 Liter trockne Luft durchgeleitet.

[2]) Hiervon war über 1 pCt. Wasser.

Das erhaltene Gas brannte, selbst im Bunsen'schen Brenner, mit stark leuchtender, röthlichweisser Flamme.

Das benutzte poröse Material war:

1) Langfaseriger Asbest, in bekannter Weise mit Platinschwamm beladen,
2) Holzkohle in erbsgrossen Stücken,
3) Knochenkohle in doppelt so grossen Stücken,
4) Bimsstein in gleichgrossen Stücken,
5) Knochenkohle in linsengrossen Stücken.

Selbstredend spielt bei allen diesen Versuchen die Temperatur, auf die das Rohr erhitzt wird, wie auch Atterberg[1]) erwähnt, eine bedeutende Rolle.

Bemerkt sei ferner noch, dass wir aus Fraction I (Siedepunkt 75° bis 120° C.) beim Refractioniren Körper vom Siedepunkt 50—80° C. gewannen, welche sich als Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe erwiesen, da wir bei ihrer Oxydation Buttersäure und ihre Homologen nachweisen konnten. Dieselben niedrig siedenden Produkte haben auch Letny sowie Atterberg beobachtet, während der von den HH. Liebermann und Burg erhaltene Theer nichts unter 80° Siedendes enthielt.

Zum Schluss sei es uns noch gestattet einige Analysen anzuführen, welche deutlich die Wasserstoffabnahme im gewonnenen Produkt erkennen lassen. Die zur Analyse verwendeten Körper sind zur Entfernung von Basen und Säuren mit Lauge und Säure behandelt, gewaschen und getrocknet worden.

	Rohöl A	I. Fraction bis 300°	erhaltener Theer nach Versuch II
C	87.29	87.16	88.88
H	12.26	12.30	10.18

Berlin, im Juli 1878.

---

370. C. Liebermann: Ueber Dioxybenzophenon aus Rosanilin.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Im Anschluss an ihre schönen Untersuchungen über die Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure[2]) theilen Caro und Graebe[3]) in der letzten Nummer dieser Berichte mit, dass sie auch die aus Aurin mit Wasser bei hoher Temperatur entstehende Verbindung untersucht und sie als identisch mit dem kürzlich von Städel und Gail[4]) beschriebenen Dioxybenzophenon erkannt hätten. Gleich-

[1]) Diese Berichte XI, 1222.
[2]) Ebendaselbst XI, 1116.
[3]) Ebendaselbst XI, 1348.
[4]) Ebendaselbst XI, 746.

zeitig weisen sie darauf hin, dass auch die vor einer Reihe von Jahren von mir [1]) bei der Einwirkung hocherhitzten Wassers auf salzsaures Rosanilin erhaltene Verbindung Dioxybenzophenon oder ein Gemisch desselben mit seinem nächst höheren Homologen sein möchte.

Auch ich hatte vor Kurzem einige Versuche in der Absicht begonnen, zu erfahren, ob der früher von mir aus Rosanilin erhaltene stickstofffreie Körper bei gleicher Einwirkung auch aus Pararosanilin und Aurin entstände, und war dabei durch die Güte der Herren Caro und Schorlemmer in der Lage, Originalpräparate Derselben, wenn auch nur in kleinerem Maassstabe, benutzen zu können. Dabei stellte sich heraus, dass in der That unter dem Einfluss des Wassers bei 270° sowohl Aurin wie Pararosanilin ein ganz ähnliches Produkt wie früher das Rosanilin liefern. Die früher beobachteten charakteristischen Eigenschaften fanden sich auch an dem neuen Produkt, der Schmelzpunkt lag beide Mal bei 205—207°; die Substanz aus Pararosanilin hatte die Zusammensetzung 72.01 pCt. und 5.27 pCt. H.

Auf die mir privatim zugegangene Mittheilung von den Versuchsresultaten der Herren Caro und Graebe glaubte ich mich auf eine Identificirung meiner „stickstofffreien Sustanz aus Rosanilin" mit Dioxybenzophenon beschränken zu sollen. Ein von meiner früheren Arbeit noch vorräthiges Präparat, welches beiläufig den Schmelzpunkt 205° zeigte (früher hatte ich wiederholt 200° beobachtet) führte ich zu dem Zweck durch Erhitzen mit Benzoylchlorid, Auskochen mit viel Wasser und mit etwas Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig in das Benzoylderivat über. Die in schönen atlasglänzenden Blättern krystallisirende Verbindung schmolz bei 180—181° und hatte die Zusammensetzung 76.78 pCt. C und 4.26 pCt. H.

Dies sind aber die procentischen Werthe und auch die Eigenschaften des von Städel und Gail beschriebenen Benzoyldioxybenzophenons, woraus in Verbindung mit meinen früher veröffentlichten Angaben folgt, dass meine Substanz aus Rosanilin in der That, wie Caro und Graebe annehmen, Dioxybenzophenon ist.

Nur scheint mir vorläufig die Annahme, dass meine Substanz ein Gemenge von Dioxybenzophenon mit Dioxymethylbenzophenon sei, wenn sie auch theoretisch viel Wahrscheinlichkeit besitzt, unnöthig, da meine Substanz sich wie eine einheitliche verhält. Auch habe ich an ihr schon früher und jetzt wieder all die kleinen Besonderheiten der Krystallisation, wie sie Baeyer und Burckhardt [2]) in dem letzten Heft dieser Berichte für ihr Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn und ebenso Caro und Graebe angeben, beobachtet.

---

[1]) Diese Berichte VI, 951.
[2]) Ebendaselbst XI, 1299.

Auch meine früher mitgetheilten Analysen stimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit der Annahme von, vom Homologen freien, Dioxybenzophenon gut überein

Dioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_3$

	Berechnet	Gef. im Mittel v. 4 Analysen
C	73.36 pCt.	72.98 pCt.
H	4.67 -	5.07 -

Acetyldioxybenzophenon $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$

	Berechnet	Gefunden
C	68.45 pCt.	68.25 pCt.
H	4.70 -	5.21 -

Benzoyldioxybenzophenon $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$

	Berechnet	Gefunden
C	76.88 pCt.	76.78 pCt.
H	4.25 -	4.26 -

und auch meine Schmelzpunktsangaben sind fast die gleichen wie die jetzt von andrer Seite für das Dioxybenzophenon und seine Derivate gemachten. Dagegen bedürfen die von mir durch Einwirkung von PCl_5 auf die N freie Substanz erhaltene und die intermediären N haltigen Verbindungen noch einiger Aufklärung.

Dass sich Dioxybenzophenon nicht allein aus Pararosanilin sondern auch aus Rosanilin bilden kann, ist aus der Gleichung:

$$C_{20}H_{19}N_3 + 4H_2O = 3NH_3 + \underset{\text{Kresol}}{C_7H_8O} + \underset{\text{Dioxybenzophenon}}{C_{13}H_{10}O_3}$$

leicht verständlich.

Beiläufig möchte ich erwähnen, dass ich bei meiner ersten Beobachtung der Reaction von Wasser auf Rosanilin bereits geneigt war, das in grosser Menge auftretende Phenol einer Spaltung des Rosanilinmoleküls zuzuschreiben (diese Ber. V, 145); von dieser Ansicht kam ich aber im weiteren Verlauf der Untersuchung zurück, weil die Analysen auch mit Verbindungen von 20 At. C. vereinbar waren.

Nachdem durch Dale und Schorlemmer's und Graebe und Caro's Arbeiten ganz bestimmte Verbindungen als Aurin und Rosolsäure bezeichnet sind, wird es nothwendig, diese Namen für den von Kolbe und Schmitt aus Phenol und Oxalsäure und von mir und Schwarzer[1]) aus Salicylaldehyd und Phenol erhaltenen Farbstoff jetzt ganz zu vermeiden. Der Kolbe-Schmitt'sche Farbstoff enthält, soweit meine Erfahrungen reichen, nicht gerade sehr bedeutende Mengen Aurin. Für den Farbstoff aus Salicylaldehyd und Phenol hatte ich mich früher mit einem qualitativen Vergleich mit dem aus Oxalsäure und Phenol dargestellten begnügt, da ich bei der mangel-

[1]) Diese Berichte IX, 801.

haften Krystallisationsfähigkeit des Hauptprodukts keinen sicheren Aufschluss durch die Analyse erwartete. Seitdem habe ich denselben analysirt und bin dabei genau zu den Zahlen[1]) von Kolbe und Schmitt gelangt, die von den für Aurin und Rosolsäure berechneten weit abliegen und zeigen, dass in den beiden letzteren Reactionen doch der Hauptsache nach eine ganz andere Verbindung als Aurin oder Rosolsäure entsteht.

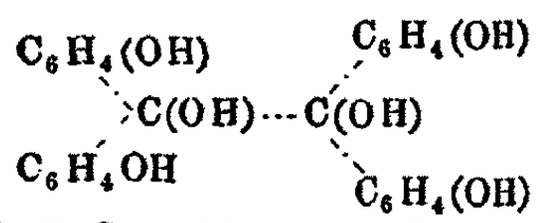
Ferner habe ich später in der Hoffnung, zum Aurin zu gelangen, den früheren Versuch so abgeändert, dass ich Paraoxybenzaldehyd gegen Phenol und Schwefelsäure wirken liess. Die Bildung eines rothen Harzes hierbei haben schon Reimer und Tiemann beobachtet. Einen schöneren und in seinen Eigenschaften dem Kolbe-Schmitt'schen äusserst ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man ein Gemisch von 2 Th. Paraoxybenzaldehyd und 3 Th. Phenol, unter guter Kühlung mit 4 Th. conc. Schwefelsäure zusammenreibt. Nach mehrfacher Reinigung durch das Magnesiumsalz zeigte der Farbstoff die Zusammensetzung 73.01 pCt. und 72.60 pCt. C und 6.14 pCt. und 5.80 pCt. H. Auch hier entspricht die Zusammensetzung nicht der Formel des Aurins oder der Rosolsäure.

Dieser, wie auch der Salicylaldehydfarbstoff sind offenbar Glieder der von Baeyer[2]) entdeckten aber nocht nicht ausführlicher erforschten Gruppe der Aldehydphenolcondensationen, wie auch der äusserlich ähnliche Verlauf der schon von Baeyer beschriebenen Reactionen des Bittermandelöls gegen Phenol und der salicyligen Säure gegen Pyrogallussäure, sowie die Ausdehnbarkeit der Reaction des Salicyl- und Paraoxybenzaldehyds auf andere Phenole zeigt.

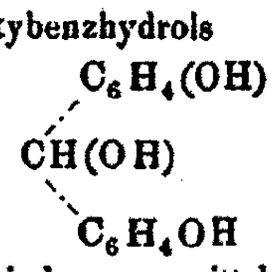
Der Substanz aus Paraoxybenzaldehyd möchte folgende Bildungsweise:

$$2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O + O = C_{26}H_{22}O_6 + H_2O$$

und die Constitution:



zukommen, wobei die Schwefelsäure die Oxydation des zuerst durch Addition entstandenen Dioxybenzhydrols



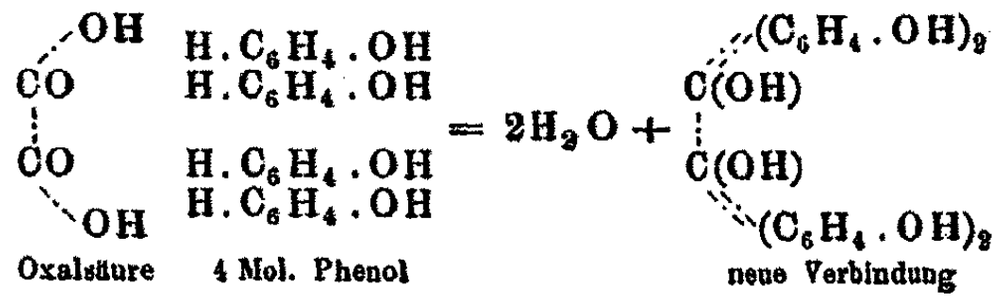
zu der pinakonartigen Verbindung vermitteln würde.

---

[1]) Ich fand: 74.66 u. 74.67 pCt. C und 4·93 u. 4.90 pCt. H; Kolbe und Schmitt im Mittel von 4 stimmenden Analysen 74.85 pCt. C u. 5.15 pCt. H.

[2]) Diese Berichte V, 280.

Diese Verbindung ist der aus Salicylaldehyd und der Kolbe-Schmitt'schen so ähnlich, dass ich vermuthe, sie bilde auch bei der Einwirkung von Phenol und Oxalsäure das Hauptprodukt. Ihre Bildung im letzteren Falle wurde leicht verständlich durch das Schema:



Oxalsäure 4 Mol. Phenol neue Verbindung

Den Versuchen von Gukassianz[1]) entsprechend, könnte sie hierbei aus dem unzerstörten Oxalsäuremolekül und bei Entwicklung gleicher Vol. CO_2 und CO entstehen.

Wie aus einem derartigen Pinakon durch Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure oder auch etwa nach vorherigem Uebergang in das entsprechende Pinakolin eine Verbindung von der neueren Constitutionsformel des Aurins entstehen könnte, ist leicht verständlich.

Die weitere Ausarbeitung einiger der vorstehend angeregten Fragen hoffe ich im nächsten Semester in Angriff nehmen zu können.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeacademie.

---

371. H. Claassen: Ueber die Pentahalogenverbindungen des Resorcins und Orcins.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Für die von Stenhouse als Pentabrom- resp. Pentachlorsubstitutionsprodukte des Resorcins und Orcins beschriebenen Verbindungen $C_6HBr_5O_2$, $C_6HCl_5O_2$, $C_7H_3Br_5O_2$ und $C_7H_3Cl_5O_2$ haben später Liebermann und Dittler auf Grund des Zerfalls derselben beim Erhitzen und bei einigen anderen Reactionen die Ansicht aufgestellt, dass diese Verbindungen als Additionsprodukte eines Halogenmoleküls zu einem Molekül eines chinonartigen Körpers (Tribromresochinon, Tribromorcichinon) aufzufassen seien. Diese Auffassung leidet indess an der Schwierigkeit, dass ausser dem Tribromresochinon und Tribromorcichinon andere chinonartige Abkömmlinge dieser Gruppe, sowie namentlich das Resochinon und Orcichinon selbst unbekannt sind.

Auch meine auf Wunsch des Hrn. Prof. Liebermann unternommenen Versuche, vom Tribromreso- und Orcichinon aus zu solchen Chinonderivaten zu gelangen, sind ohne nennenswerthen Erfolg geblieben, so dass ich mich mit der erneuten Constatirung und Analyse beider Verbindungen begnügen musste.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1197.

Dagegen ist es mir gelungen, in einer grösseren Anzahl von Reactionen von Neuem nachzuweisen, dass von den 5 Halogenatomen des Pentabromresorcins und Pentabromorcins, sowie des Pentachlorresorcins sich stets drei, substituirte, von den übrigen beiden, addirten, verschieden verhalten. Die im Folgenden beschriebenen Versuche können daher als eine weitere Stütze der Liebermann'schen Beweisführung gelten.

Pentabromresorcin und Ameisensäure. Die Ameisensäure wurde deshalb gewählt, um das durch Erwärmen aus dem Pentabromresorcin freiwerdende Brom zu binden und so eine weitere Einwirkung desselben zu verhüten. Aus demselben Grunde wurde im nächstfolgenden Versuche Aldehyd angewandt. Beim Kochen der Lösung des Pentabromresorcins in Ameisensäure entweichen Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Bromdämpfe. Das Auftreten der letzteren erklärt sich dadurch, dass Brom auf Ameisensäure nur langsam einwirkt, wie ein directer Versuch zeigte. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, setzt man Wasser zu, wodurch schwach bräunlich gefärbte Nadeln ausgefällt werden. Die Analyse der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigten Substanz ergab die Zusammensetzung des Tribromresorcins $C_6HBr_3(OH)_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	21.26 pCt.	20.75 pCt.
H	1.04 -	0.86 -
Br	69.10 -	69.16 -

Pentabromresorcin und Aldehyd. Eine Lösung von Pentabromresorcin in Aldehyd erwärmt sich nach einiger Zeit von selbst so stark, dass der Aldehyd in's Sieden geräth und Bromwasserstoff entweicht. Wasser scheidet ein dunkelbraunes Oel aus, das sich in heissem Wasser mit Ausnahme eines geringen, harzigen Rückstandes löst. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weissen Nadeln, die sich durch ihre Eigenschaften als Tribromresorcin erwiesen.

	Gefunden	Berechnet
Br	69.11 pCt.	69.16 pCt.

Pentabromresorcin und Essigsäureanhydrid. Wird Pentabromresorcin mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang gekocht, so erhält man eine braune Lösung. Entwickelung von Brom konnte dabei nicht bemerkt werden. Um das bei sofortigem Wasserzusatz eintretende Verharzen zu verhüten, wurde die Lösung zuerst mit Eisessig gekocht. Wasser fällt alsdann einen weissen Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt in weissen Nadeln erhalten wurde. Die gefundenen Zahlen ergaben die Zusammensetzung des Tribromdiacetylresorcins $C_6HBr_3(OC_2H_3O)_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	27.88 pCt.	27.84 pCt.
H	1.92 -	1.62 -
Br	55.59 -	55.68 -

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, mässig in heissem Wasser. Schmpkt. 108°.

Pentabromorcin und Ameisensäure. Beim Kochen des Pentabromorcins mit Ameisensäure entweichen ebenfalls Bromwasserstoff, Kohlensäure und Brom. Durch Wasserzusatz scheiden sich nach Beendigung der Reaction lange Nadeln aus, die sich durch ihre Eigenschaften als Tribromorcin $C_7H_3Br_3(OH)_2$ erwiesen.

	Gefunden	Berechnet
Br	66.55 pCt.	66.48 pCt.

Pentabromorcin mit Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt, giebt nach dem Erkalten weisse, seideglänzende Nadeln, die bei 143° schmelzen. Die Analyse derselben ergab Tribromdiacetylorcin $C_7H_3Br_3(OC_2H_3O)_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	30.06 pCt.	29.66 pCt.
H	1.67 -	2.02 -
Br	54.16 -	53.70 -

Pentabromresorcin und concentrirte Schwefelsäure. Ein von den vorhergehenden Versuchen scheinbar abweichendes Verhalten zeigt das Pentabromresorcin beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Es bildet sich dabei Tetrabromresorcin und würde dies dafür sprechen, dass in dem Pentabromresorcin 4 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt seien. Allein die Entstehung dieses Tetrabromresorcins lässt sich auch durch secundäre Einwirkung des freiwerdenden Broms auf zuerst entstehendes Tribromresorcin erklären, indem Brom unter den betreffenden Umständen noch im Stande ist, das vierte Wasserstoffatom zu ersetzen. Diese Annahme wird noch dadurch wahrscheinlicher, dass sich in den Mutterlaugen stets Tribromresorcin findet. Die Behandlung mit Schwefelsäure wurde in der Weise vorgenommen, dass fein gepulvertes Pentabromresorcin mit concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln so lange erwärmt wurde, bis es in öligen Tröpfchen in derselben vertheilt ist. Man bemerkt dann eine ziemlich starke Bromentwicklung. Nach dem Erkalten befindet sich am Boden des Gefässes eine feste, braune Masse, die wiederholt mit verdünntem Alkohol ausgekocht wurde. Aus dem Filtrat scheiden sich kleine Nadeln aus, deren Analyse die Formel des Tetrabromresorcins $C_6Br_4(OH)_2$ ergab

	Gefunden	Berechnet
C	17.43 pCt.	16.90 pCt.
H	0.67 -	0.47 -
Br	74.82 -	75.11 -

Die Verbindung schmilzt bei 163°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Alkalien nehmen es mit Leichtigkeit auf.

Wird Tetrabromresorcin einige Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht so entsteht Tetrabromdiacetylresorcin $C_6Br_4(OC_2H_3O)_2$, ein bei 169° schmelzender Körper, der in heissem Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	22.89 pCt.	23.53 pCt.
H	1.39 -	1.35 -
Br	62.55 -	62.74 -

Pentachlorresorcin. Das Pentachlorresorcin verhält sich etwas beständiger als die Pentabromverbindungen. Beim Erhitzen desselben bis zum Sieden konnte keine Chlorentwickelung bemerkt werden, und erwies sich der Rückstand als unverändertes Pentachlorresorcin. Durch Ameisensäure und Aldehyd konnte selbst in der Siedehitze keine Einwirkung erzielt werden. Dagegen tritt mit einer concentrirten Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali bereits in der Kälte eine heftige Reaction ein. Das Pentachlorresorcin löst sich unter starker Erwärmung auf, die ganze Masse erstarrt aber sogleich zu einem Brei von weissen Nadeln, die sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser als Trichlorresorcin $C_6HCl_3(OH)_2$ erwiesen:

	Gefunden	Berechnet
C	34.11 pCt.	33.72 pCt.
H	1.62 -	1.40 -
Cl	49.89 -	49.88 -

Dasselbe ist in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 69°.

Diacetylresorcin und Brom. Die Behandlung von Diacetylresorcin mit Brom wurde in der Absicht unternommen, zu erfahren, ob bei der Bildung der Pentaverbindungen, wie Liebermann und Dittler annahmen, die Wasserstoffatome der Hydroxyle abgespalten werden, und ob also nach Ersatz des Wasserstoffs durch Acetyl die Bildung von Pentaverbindungen ausbliebe. Würden ähnliche Verbindungen gebildet werden ohne Abspaltung von Acetyl, so müsste die Constitution der Pentaverbindungen anders erklärt werden.

In eine Flasche mit Glasstopfen wurden 40 Theile Wasser und 5 Theile Brom gebracht, und darauf unter Umschütteln eine Lösung von 1 Theil Diacetylresorcin in verdünntem Alkohol in kleinen Portionen zugesetzt. Am Boden setzt sich dann eine rothbraune Flüssigkeit ab, die nach vollständigem Auswaschen mit Wasser zu einer hellrothen Masse erstarrt. Dieselbe wurde mehrmals aus Schwefelkohlen-

stoff umkrystallisirt, woraus der Körper in kleinen, durchsichtigen Krystallen erhalten wird, deren Analyse folgende Zahlen gab: C 23.99 pCt., H 1.68 pCt., Br 61.64 und 61.63 pCt. Diese Zahlen entsprechen sowohl einem Tetrabromdiacetylresorcin $C_6Br_4(OC_2H_3O)_2$, als auch einem Tribrommonoacetylresorcin $C_6HBr_3(OH)(OC_2H_3O)$.

Von dem vorher beschriebenen Tetrabromdiacetylresorcin verhält sich die Verbindung durch ihren Schmelzpunkt von 114° und durch ihre Löslichkeit in heissem Wasser verschieden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Tribromresorcin.

	Gefunden	Berechnet
Br	69.05 pCt.	69.16 pCt.

Für den Fall, dass hier wirklich die Monoacetylverbindung vorlag, musste sie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung überführbar sein. Es wurde daher dieser Versuch angestellt und ein mit dem aus Pentabromresorcin und Essigsäureanhydrid gebildeten Tribromdiacetylresorcin identischer Körper erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Br	55.62 pCt.	55.68 pCt.

Hiernach ist das Ausgangsprodukt also zweifellos als Tribrommonoacetylresorcin aufzufassen. Die Substituirung erstreckt sich demnach auch bei der Acetylverbindung des Resorcins nur auf 3 Wasserstoffatome, und wird gleichzeitig durch die entstehende Bromwasserstoffsäure eine Acetylgruppe fortgenommen. Da die Behandlung in ähnlicher Weise erfolgte, wie bei der Darstellung des Pentabromresorcins aus Resorcin, und sich dennoch kein Additionsprodukt bildete, so muss die nicht abgespaltene Acetylgruppe als Hinderungsgrund dafür angesehen werden.

Resorcin und Jod. Eine dem Pentabromresorcin entsprechende Jodverbindung ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Um eine solche zu erhalten, wurde eine mässig concentrirte Lösung von 2 Th. Resorcin zu einer Lösung von 3 Th. Kaliumjodat in viel Wasser, zu der man vorher eine Lösung von 12 Th. Jod in Jodkalium zugesetzt hatte, in kleinen Portionen unter Umrühren zugefügt. Man erhält einen braunen, flockigen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde; der grössere Theil löst sich darin mit rothbrauner Farbe, während ein schwarzer, unkrystallinischer Körper ungelöst zurückbleibt. Beim Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs ging stets Jod mit über. Aus der erkalteten Lösung schieden sich grosse, stahlgraue Nadeln aus, die nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurden, wobei beim Abdestilliren des letzteren wieder Jod mit überging. Die Jodbestimmung dieser Verbindung ergab keine constanten Zahlen. Dieselben schwankten zwischen den aus Pentajodresorcin und Trijodresorcin berechneten. Es ist also

möglich, dass sich auf diese Weise Pentajodresorcin bildet, sich aber bei den Reinigungsoperationen theilweise zersetzt.

Trijodresorcin. Um einen reinen Körper zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung dieser Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali versetzt. Es bildet sich dann eine farblose Lösung, aus der durch Wasser weisse Flocken gefällt wurden. Die Analyse derselben ergab Trijodresorcin $C_6HJ_3(OH)_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	15.09 pCt.	14.76 pCt.
H	1.32 -	0.61 -
J	77.88 -	78.07 -

Das Trijodresorcin schmilzt bei 154°. Bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether ist es leicht, in heissem Wasser schwer löslich und wird aus diesen Lösungen meistens in bräunlich gefärbten Nadeln erhalten. Alkalien nehmen es mit Leichtigkeit auf. In alkoholischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt entsteht ein brauner, krystallinischer Niederschlag, der sich an der Luft und beim Lösen in ammoniakfreiem Alkohol sofort wieder zersetzt. Es ist dies wohl eine Ammoniakverbindung des Trijodresorcins.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung des Trijodresorcins als ein in Alkohol und Aether leicht löslicher, in Wasser unlöslicher Körper. Schmelzpunkt 170°. Aus den Lösungen wird sie in schönen, glänzenden Nadeln erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_6HJ_3(OC_2H_3O)_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	21.14 pCt.	20.99 pCt.
H	1.61 -	1.22 -
J	66.15 -	66.60 -

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

---

372. M. Baswitz: Zur Kenntniss der Diastase.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Auf Veranlassung des Hrn. Delbrück habe ich mich seit längerer Zeit mit Versuchen zur Auffindung eines rationellen Malzprüfungsverfahrens beschäftigt, welche zu einem gründlicheren Studium der diastatischen Wirkung des Malzes überhaupt geführt haben. Die bis jetzt erhaltenen vorläufigen Resultate theile ich in Folgendem mit.

Der ursprüngliche Gedanke war, eine überschüssige Stärkemenge einer bestimmten Menge Malzauszug zur Verzuckerung zu überweisen, um aus dem gebildeten Quantum Zucker einen Rückschluss auf die Menge der wirkenden Diastase und die Qualität des Malzes überhaupt

zu machen. Ich nahm dementsprechend meine ersten Versuche in Bechergläsern an der Luft vor, konnte indess bei der grössten Gleichmässigkeit der Arbeitsweise constante Resultate nicht erhalten. Es lag um so näher, der Luft und speciell dem Sauerstoff derselben eine Einwirkung auf die Gestaltung der Resultate zuzuschreiben, als Fleck und andere die Diastase als directes Oxydationsprodukt der Eiweisskörper angesprochen haben. Ich machte, um dies zu prüfen, gleiche Versuche einerseits mit Zutritt der atmosphärischen Luft, andererseits in einer Kohlensäure-Atmosphäre, konnte aber eine Einwirkung des Sauerstoffs nicht constatiren. Es blieb sonach nur übrig, dem Kohlensäuregehalt der Luft Einfluss auf die Verzuckerung zuzuschreiben und dies hat der Versuch bestätigt. Es besteht diese Einwirkung in einer Beschleunigung der Verzuckerung und einer Vermehrung der gebildeten Zuckermenge überhaupt. Die Diastase verhält sich also ähnlich zur Kohlensäure, wie es Nasse für das Invertin und das Ferment des Speichels nachgewiesen hat (Pflüger's Arch. 15, 471). Nachdem ich dies erkannt und die Versuche entsprechend geändert, war es mir immer noch nicht möglich, gut stimmende Resultate bei Parallel-Versuchen zu erlangen. Diese traten erst ein, als ich beim Arbeiten im Kohlensäurestrom die letztere über die Flüssigkeit in den Verzuckerungsflaschen leitete, statt sie durch die Flüssigkeiten aus eine Flasche in die andere zu befördern. Es hat also wahrscheinlich die Ungleichheit des Druckes in den Flaschen bei letzterer Verfahrungsweise die Verschiedenheit der Resultate veranlasst. Meine Arbeitsweise hat sich in Folge dessen jetzt folgendermaassen gestaltet.

a) Im Kohlensäurestrom.

Die bestimmte Menge guter, geruchloser, lufttrockener Stärke von bekanntem Wassergehalt, meist 2, 2,5 oder 3, selten mehr, höchstens 5 g wird im Erlenmeyer'schen Kolben mit wenig kaltem Wasser angerührt, dann mit kochendem verkleistert und zwar in solcher Menge, dass nach dem nun folgenden Kochen die Flüssigkeit grade das bestimmte Volumen von 150 oder 200 ccm, je nach der angewandten Stärkemenge angenommen hat. Ein Strich am Kolben giebt dies Maass mit hinreichender Genauigkeit an. Das Kochen soll dem Kleister eine gleichförmige Beschaffenheit geben und wird 5—7 Min. hindurch fortgesetzt. Die Kolben kommen dann zusammen in ein grosses Wasserbad, das mittelst Thermostaten constant auf 55° C. erhalten wird, und werden durch Gummipfropfen und Glasröhren derart verbunden, dass der nun in Gang gesetzte Kohlensäureapparat seinen Strom über die Flüssigkeiten aus einer Flasche in die andere sendet. Ist die Luft in diesen durch Kohlensäure verdrängt und die Temperatur im Apparat constant, so setze ich nach leisem Lüften der Stopfen den Malzauszug, meist 5 ccm eines kalten Auszugs von 5 g

gemahlenem Gerstenluftmalz zu 1 Liter, aus einer Bürette hinzu. Während der Verzuckerung wird die Kohlensäuredurchleitung fortgesetzt, nach der Beendigung derselben die Diastase durch Einsetzen der Flaschen in kochende Wasserbäder getödtet, die Flüssigkeit im Maasskolben auf 200, 250 oder 500 ccm gebracht und mittelst Fehling'scher Lösung der Zucker bestimmt. Von letzterer wende ich je 20 ccm an; der Titre ist durch Einstellung auf reine Glucose in einer Lösung, deren Concentrarion der der zu titrirenden Flüssigkeit möglichst gleich ist, ermittelt. Unter diesen Umständen soll die Titration nach Sohlet (Chem. Centralbl. 1878, No. 14, 15) bis auf 0,2 pCt. der vorhandenen Zuckermenge genaue Resultate ergaben.

Anmerkung. Das Ende der Titration habe ich meist am Farbenwechsel erkannt. Liess die Beschaffenheit der Flüssigkeit dies nicht zu, so leistete mir die Ferrocyankaliumreaction in folgender bequemer Form gute Dienste. Man legt zwei Streifchen weisses Filtrirpapier übereinander und bringt auf den oberen einen Tropfen der auf Kupfer zu prüfenden Lösung. Diese filtrirt dann auf den zweiten Streifen hindurch, während das aufgeschwemmte Kupferoxydul auf dem oberen zurückbleibt. Nach dem Abheben desselben bringt man auf den unteren einen Tropfen mit Essigsäure versetzter Ferrocyankaliumlösung und erkennt an der Rothfärbung des Papiers etwaigen Kupfergehalt der Flüssigkeit. Man kann bei Anwendung dieser Miniaturfiltration ohne merklichen Fehler viele Kupferproben derselben Titrirflüssigkeiten vollführen, während das bisherige Verfahren der Filtration die Wiederholung des ganzen Versuches erheischte.

b) Bei Kohlensäureabschluss.

Verfahren wie oben, nur wird der Malzauszug mit ausgekochtem Wasser bereitet, die Verzuckerungskolben ebenfalls während des Kochens mit Kohlensäureabsorptionsapparaten so verbunden, dass nur kohlensäurefreie Luft in dieselben hineingelangen kann.

Ich gebe in Folgendem 2 Versuche als Beispiele einer grossen Zahl entsprechend ausgefallener. Versuch 1 zeigt die Differenzen zwischen der Verzuckerung bei Kohlensäuregegenwart und Kohlensäureabschluss zu Gunsten der ersteren, endlich wie Versuch 2, dass nach einiger Zeit ein Maximum der Zuckerbildung eintritt, Versuch II zeigt zugleich die gewonnene Uebereinstimmung bei Parallelversuchen.

In Betreff des Maximums muss bemerkt werden, dass dasselbe von dem überhaupt Erreichbaren noch ziemlich weit entfernt ist. Nimmt man nach O'Sullivan für die diastatische Umsetzung der Stärke die Formel:

$$3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{10}O_5 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

an, so müssen 100 Th. Stärke im Maximum 70.37 Th. Maltose, nach der Märcker'schen

$$4\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{18}H_{34}O_{17} + C_6H_{10}O_5$$

Versuch I.

1 Nummer des Versuchs	2 Dauer des Versuchs	3 ob mit CO_2 oder nicht	4 Farbreaction nach dem Versuch	5 verbraucht ccm auf 20 ccm (Fehling)	6 Gesammt-Maltose	7 Maltose aus 5 ccm Malz	8 Maltose aus Stärke	9 Auf 100 Th. Stärke Theile Maltose	10 1 Th. Malz gab Maltose
6	½ Std.	+	blau	39.5	0.363 g	0.003 g	0.360 g	22.05	14.4
3	-	—	-	16.5	0.0868	-	0.0838	5.13	3.35
5	1 -	+	-	28.3	0.506	-	0.503	30.8	20.12
2	-	—	-	69	0.208	-	0.205	12.55	8.20
1	2¼ -	+	-	17.8	0.805	-	0.802	49.11	32.08
4	-	—	-	55.5	0.258	-	0.255	15.61	10.20
a	4 -	+	blauviolett	15	0.961	-	0.958	58.67	38.32
b	-	—	blau	63.5	0.225	-	0.222	13.59	8.88
8	7 -	+	-	15.4	0.930	-	0.927	56.77	37.08
c	-	—	-	65	0.220	-	0.217	13.29	8.68
			Versuch II.						
c	3 Std.	+	blauviolett	13.5	1.061 g	0.003 g	1.058 g	64.79	42.32
a	-	+	blau	13.6	1.053	-	1.050	64.3	42.0
8	4 -	+	-	13.2	1.085	-	1.082	66.26	43.28
6	-	+	-	13	1.102	-	1.099	67.3	43.96
1	5½ -	+	-	13	1.102	-	1.099	67.3	43.96
5	-	+	-	13.6	1.053	-	1.050	64.3	42.0

aber 80.9 Th. Maltose liefern. In Versuch II beträgt das Maximum aber nur 67.3, also in jedem Fall zu wenig, abgesehen davon, dass auch der Nachweis überschüssiger Stärke durch Jod bei allen Versuchen das Vorhandensein des absoluten Maximums ausschliesst. Aus der Bildung eines abgegrenzten Quantums Zucker durch eine bestimmte Menge Ferment bei Vorhandensein eines Stärkeüberschusses muss gefolgert werden, dass die Diastase ebenso bei der Verzuckerung sich aufbraucht, wie es von Saschutin für das Pyalin nachgewiesen ist[1]), also auch nicht unbegrenzte Mengen Stärke verzuckern kann[2]). Nach meinen bisherigen Versuchen kann ein Theil trocknes Gerstenmalz ungefähr 60—70 Theile Stärketrockensubstanz verarbeiten.

Verbraucht je 2 g Stärke von 18.33 pCt. H_2O-Gehalt, verkleistert zu 150 cc, aufgefüllt zu 200 cc. 5 cc Malzauszug von 5 g Gerstenluftmalz (Vers. I und II mit verschiedenen Sorten) zu 1 l Maischtemperatur 45°. Titre der Fehling'schen Lösung:

20 cc = 0.04773 g Glucose = 0.0716 g Maltose.

Correctur für Maltose aus 5 cc Malz stets 0.003 g nach übereintimmenden Versuchen mit verschiedenenen Malzsorten. Die Angabe in Columne 9 bezieht sich auch auf trockene Stärke. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sind mithin:

1) Die verzuckernde Wirkung der Diastase wird durch Kohlensäure beschleunigt.

2) Die bei Kohlensäurezutritt gebildete Zuckermenge ist grösser, als die bei Kohlensäureabschluss erhaltene.

3) In beiden Fällen tritt meist nach 2½—4 Stunden auch bei Stärkeüberschuss ein Maximum der Zuckerbildung ein.

Es scheint ferner festzustehen, dass Druck bei Kohlensäuregegenwart die Zuckerbildung und zwar in ungünstigem Sinne beeinflusst. Desgleichen zeigten vorläufige Versuche, dass geringe Mengen Milchsäure die günstige Wirkung der Kohlensäure zu vernichten im Stande sind, ferner, dass die Verzuckerung in einer Kohlensäureatmosphäre mit heftiger Absorption derselben verbunden ist. Ob diese Absorption rein physikalischer oder physikalisch-chemischer Natur, kann ich noch nicht entscheiden.

Versuche über die Beeinflussung der Verzuckerung durch Druck, Concentration, Temperatur, Säuren u. s. w. sollen bald in Angriff genommen werden und bitte ich mir dies Gebiet noch einige Zeit zu reserviren.

Berlin, Laborat. d. Versuchsstat. d. Ver. deutsch. Spiritusfabrik.

---

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol., Reichert u. Du Bois-Reymond, 1871, 305.
[2]) Vergl. auch Grützner, Pflüg. Arch. 1876, 285.

373. R. Nietzki: Ueber Nitroderivate des Hydrochinons.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Bei Fortsetzung meiner Arbeit über Nitroderivate des Hydrochinons hatte ich auch versucht, die Aether derselben zu nitriren.

Inzwischen hat jedoch Habermann [1]) Nitroderivate des Dimethylhydrochinons beschrieben. Obwohl ich mir das Diäthylhydrochinon als Ausgangsmaterial gewählt hatte, würde ich nach Habermann's Publikation diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt haben, wenn nicht das sehr merkwürdige Verhalten des Trinitroderivats gegen Ammoniak meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen hätte.

Der Eintritt der Ferien veranlasst mich, die bisherigen Resultate dieser noch nicht zum Abschluss gelangten Arbeit zu publiciren.

Das Diäthylhydrochinon (durch Erhitzen von Hydrochinon mit äthylschwefelsaurem Kali, Natriumalkoholat und absolutem Alkohol auf 100° erhalten) ist schon von Rakowsky [2]) dargestellt worden. Wird dasselbe in essigsaurer Lösung in rauchende Salpetersäure eingetragen, so entsteht ein Gemenge der Di- und Trinitroderivate. Durch Anwendung verdünnterer Säure einerseits, oder von Salpeterschwefelsäure, gelingt es leicht das eine oder andere Produkt zu erzielen, in ähnlicher Weise wie dieses Habermann mit dem Dimethyläther ausgeführt hat.

Das Dinitrodiäthylhydrochinon bildet citronengelbe, in Wasser unlösliche, leicht in Alkohol lösliche Blättchen vom Schmpkt. 172° C.

	Theorie für $C_6H_2(NO_2)_2.(OC_2H_5)_2$	Versuch
C	46.87	47.27
H	4.68	5.18.

Das Trinitrodiäthylhydrochinon krystallisirt aus Alkohol in langen, blass strohgelben Nadeln, die bei 133° C. schmelzen, und sich am Lichte orangegelb färben.

	Theorie für $C_6H(NO_2)_3.(OC_2H_5)_2$	Versuch
C	39.81	39.67
H	3.65	3.94.

Erhitzt man dasselbe im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak kurze Zeit auf 110—120°, so wird es vollständig in einen hochrothen, in Alkohol fast unlöslichen Körper verwandelt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, in welchem er sich, wenngleich schwierig löst, lässt sich derselbe im Zustande der Reinheit erhalten. Er bildet prachtvoll zinnoberrothe Blättchen mit bläulichem Reflex, welche erst gegen 245° schmelzen.

---

[1]) Habermann, diese Berichte XI, 1034.
[2]) Fehling's Handwörterbuch Bd. II, S. 560.

Nach Salkowski's schönen Untersuchungen tauschen die nitrirten Anisole ihre Methoxylgruppe unter ähnlichen Bedingungen gegen eine Amidogruppe aus. Es wäre demnach zu erwarten gewesen, dass der vorliegende Körper ein Dinitrophenylendiamin sei.

Die Analyse bestätigte jedoch diese Voraussetzung nicht. Obwohl sich aus derselben mehr als eine Formel berechnen lässt, führte sie in Verbindung mit dem nachstehenden Verhalten des Körpers zu der Zusammensetzung $C_8 H_{10} N_4 O_5$.

	Theorie	Versuch			
C	39.66	39.50	39.88	—	—
H	4.13	4.63	4.34	—	—
N	23.14	—	—	22.80	23.54.

Dem Körper, welcher weder basische noch saure Eigenschaften zeigt, kommt, wie unten näher entwickelt ist, wahrscheinlich nachstehende Constitutionsformel zu:

$$C_6H(NO_2)_2\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right. \quad NH_2$$

Es wird hier also nur eine Aethoxylgruppe, gleichzeitig aber eine Nitrogruppe durch NH_2 ersetzt. Letztere wird wahrscheinlich als salpetrige Säure abgespalten, welche zum Theil durch Einwirkung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasser zerlegt wird. Die Röhren zeigen daher beim Oeffnen einen merklichen Druck. Beim Uebersättigen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Säure macht sich stets der Geruch des Salpetrigsäureäthers bemerklich. Eine ähnliche Elimination der Nitrogruppe hat Laubenheimer[1]) beim Dinitrochlorbenzol beobachtet.

Kocht man den Körper mit wässeriger Kalilauge, so löst er sich zu einer tief orangegelben Flüssigkeit, gleichzeitig aber entweichen Ströme von Ammoniak. Säuren scheiden aus dieser Lösung eine hellgelbe Substanz ab, welche aus Alkohol in goldgelben, violett schimmernden Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 143° unter gleichzeitiger schwacher Verpuffung, sind wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Ammoniak und Alkalien löslich. Die Lösung besitzt ein bedeutendes Färbevermögen.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8 H_8 N_2 O_7$.

	Theorie	Versuch		
C	39.34	39.20	39.09	—
H	3.27	3.75	3.78	—
N	11.48	—	—	11.79.

[1]) Diese Berichte IX, 1826.

Es waren hier nach allen Vermuthen die zwei Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt worden und der Körper war der Monoäthyläther eines Dinitrotrioxybenzols von der Constitution:

$$C_6 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ HO \\ H \end{matrix} \Bigg\{ \begin{matrix} OC_2H_5 \\ HO \end{matrix}.$$

Der Körper ist, wie aus dieser Formel ersichtlich, eine ausgesprochene zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich, das Bariumsalz bildet sehr schwer lösliche, orangefarbene Nadeln. Die Untersuchung derselben, sowie das Studium weiterer Reactionsprodukte des Körpers ist noch zu keinem gewünschten Abschluss gelangt und ich gedenke, dasselbe nach den Ferien wieder aufzunehmen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

374. W. v. Miller: Ueber Styrol.

(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer Correspondenz aus St. Petersburg (diese Ber. XI, 1259) theilt Hr. Krakau Untersuchungen über Styrol und dessen Polymere mit und behält sich die Fortsetzung derselben vor.

Ich sehe mich dadurch veranlasst noch einige Resultate, welche ich seit meiner Veröffentlichung über denselben Gegenstand (Liebig's Annalen 189, 338) gewonnen habe, mitzutheilen und die weitere Untersuchung Hrn. Krakau zu überlassen.

Die früher von mir verarbeiteten Storaxsorten enthielten pro Pfund nur ½ g Styrol; van't Hoff scheint dagegen einen styrolreicheren Storax gehabt zu haben, denn er bekam pro Pfund 2 g Styrol[1]). In der Fabrik von Kahlbaum, aus der ich kürzlich eine grössere Menge Styrol erhalten habe, wurden von 20—30 kg Storax 60 g Styrol gewonnen. Dieses letztere unterscheidet sich nun in auffallender Weise von allen bisher untersuchten Styrolen, indem es ein weit stärkeres Drehungsvermögen zeigt[2]).

Berthelot fand bei dem von ihm untersuchten Styrolen das Drehungsvermögen bei -3^0 und -3.4^0; van't Hoff bei -5.543^0 und -8.843^0; Krakau von -0.6^0 bis -6.8^0.

Das Styrol von Kahlbaum dagegen ergab als Mittel aus 10 Rotationsversuchen -38.03^0.

---

[1]) Es scheinen indessen nicht nur Styrol, sondern auch alle übrigen Bestandtheile in verschiedenen Storaxsorten in wechselnder Menge enthalten zu sein.

[2]) Hr. Kahlbaum theilt mir auf meine bezügliche Frage mit, dass an eine absichtliche Verfälschung des von ihm verarbeiteten Storax nicht wohl zu denken sei, zumal er alle übrigen Bestandtheile normal befunden habe. Leider konnte er mir diese Sorte Storax nicht mehr verschaffen.

Dieses stark drehende Produkt hatte das geringe specifische Gewicht von 0.8978 bei 0°. Dass es nicht reines Styrol war, ergab sofort die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_8
C	88.45	92.31
H	10.51	7.69
	98.75	100.00.

Um etwa vorhandenes Wasser zu entfernen, destillirte ich im Vacuum auf dem Wasserbade. Nur ein kleiner Theil ging über, der grösste Theil blieb in der Retorte. Destillat wie Retortenrückstand unterschieden sich in ihren procentischen Zahlen nur wenig vom ursprünglichen Styrol.

Die leichte Bildung von krystallisirtem Bromür schien mir ein geeigneter Weg, um Styrol von seinen Beimengungen zu trennen. Ich liess zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem Styrol die berechnete Menge Brom tropfen. Es krystallisirte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das gesuchte Bromür aus. Ich destillirte übrigens das ganze Bromprodukt im Wasserdampfstrom. Es ging Styrolbromür über, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 73° (den Erstarrungspunkt 58°) zeigte. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8Br_2$
C	36.01	36.36
H	3.52	3.03.

Neben Styrolbromür destillirte ein gelbes, bromhaltiges Oel, aus dem in der Kältemischung noch viel Bromstyrol abgeschieden werden konnte. In der Retorte blieb ein dunkelgefärbtes Oel, das in der Kältemischung erstarrte, aber bei gwöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde. Mit Untersuchung dieser beiden Oele war ich eben beschäftigt, als die Notiz von Krakau erschien; ich werde dieselbe nicht weiter verfolgen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

---

375. E. Buckney: Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroparatoluidine in alkoholischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXVII; eingegangen am 7. Juli.)

Das Interesse, welches sich an die Kenntniss der Amidoazoverbindungen knüpft, hat sich erheblich gesteigert, seitdem man in neuester Zeit die Isomerieverhältnisse dieser Körper kennen gelernt hat. Eine gewisse Anzahl dieser Verbindungen hat man bekanntlich durch Einwirkung von Aminen auf Diazokörper erhalten. Dagegen hat man sich bisher vergeblich bemüht, auf dem für die Bildung der Azoverbindungen gegebenen Wege, nämlich durch Reduction der entsprechenden Nitro-

basen, zu diesen Substanzen zu gelangen. Die einzigen nach dieser Richtung unternommenen Versuche sind von Haarhaus[1]) angestellt worden. Derselbe versuchte, analog der von Mitscherlich entdeckten und von Werigo weiter studirten Bildung des Azobenzols aus Nitrobenzol, ein Diamidoazobenzol durch Reduction des Nitranilins (Paranitranilin Schmpkt. 146°) mit Hülfe von Natriumamalgam zu gewinnen, gelangte indess zu dem Resultat, dass hierbei die Reduction sogleich weiter geht, indem ein Diamidohydrazobenzol, das sogenante Hydrazoanilin, gebildet wird:

$$\begin{array}{l} NH_2 . C_6H_4 . NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\ \vdots \\ NH_2 . C_6H_4 . NH. \end{array}$$

Angesichts der Versuche von Haarhaus schien mir der Gedanke nicht ungerechtfertigt zu sein, dass man von einer anderen Nitrobase ausgehend, unter modificirten Bedingungen, die Reduction im Stadium der Amidoazoverbindung würde festhalten können. Meine in diesem Sinne mit dem Nitroparatoluidin angestellten Versuche haben in der That zu dem gewünschten Resultat geführt.

Das den Ausgangspunkt der Versuche bildende Nitroparatoluidin wurde nach Cahours' Vorschrift durch Reduction des gewöhnlichen, bei 71° schmelzenden Dinitrotoluols mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt. Es wird in grossen flachen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 77.5° liegt. Wenn man eine schwach alkoholische Lösung des Nitrotoluidins der Einwirkung des Natriumamalgams aussetzt, so wird es direct zu Toluylendiamin reducirt. Dagegen ergab folgendes Verfahren das gewünschte Resultat:

Azoxytoluidin. Eine concentrirte Lösung des Nitrotoluidins in absolutem Alkohol wurde allmählich mit ganz kleinen Stücken Natriumamalgam versetzt, so dass die Reduction von 50 g Substanz etwa 1½—2 Tage in Anspruch nahm. Nach längerem Stehen erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicken Brei, indem sich eine gelbe Substanz ausschied, die wesentlich aus Azoxytoluidin

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \cdots CH_3 . NH_2 . N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \vdots \quad >O \\ C_6H_3 \cdots CH_3 . NH_2 . N \end{array}$$

bestand. Nach dem Entfernen der Flüssigkeit wurde die Masse aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und dadurch in kleinen gelben Nadeln erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

		Theorie	Versuch
C_{14}	168	65.62 pCt.	65.85 pCt.
H_{16}	16	6.25 -	6.42 -
N_4	56	21.87 -	22.00 -
O	16	6.26 -	—
	256	100.00 pCt.	

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 162.

Es entsprechen diese Zahlen den von Azoxytoluidin verlangten Werthen.

Das Azoxytoluidin ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol; es schmilzt bei 148°. Mit concentrirter Salzsäure vereinigt die Base sich direct zu einem in Wasser schwer löslichen, gelbbraunen Chlorid von der Zusammensetzung

$$C_{14}H_{16}N_4O,\ 2HCl,$$

welches man durch Waschen mit wenig Wasser leicht rein erhalten kann.

Eine Chlorbestimmung ergab 21.73 pCt. Die Theorie verlangt 21.58 pCt. Durch Fällen einer wässrigen Lösung des Chlorids mit Platinchlorid erhält man ein gelbes Platindoppelsalz von der Formel:

$$C_{14}H_{16}N_2O,\ 2HCl + PtCl_4.$$

Die Analyse desselben ergab:

	Theorie	Versuch I	Versuch II
Pt	29.53 pCt.	29.63	29.70 pCt.
C	25.13 -	25.61	25.47 -
H	2.69 -	2.89	2.87 -

Reduction des Azoxytoluidins.

Wenn man eine Lösung des Azoxytoluidins in absolutem Alkohol von Neuem mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit behandelt, so wird es weiter reducirt zu einem Gemisch von Azotoluidin und Hydrazotoluidin, welche Körper man leicht von einander trennen kann. Die letztere Verbindung scheidet sich nämlich aus einer heissen Lösung in absolutem Alkohol beim Erkalten in Form weisser Krystalle ab, während die erstere gelöst bleibt und der Lösung eine rothe Farbe ertheilt.

Azotoluidin. Diese Substanz kann man leicht krystallisirt erhalten, wenn man die abfiltrirte alkoholische Lösung in heisses Wasser giesst und erkalten lässt.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_{16}N_4$.

		Theorie	Versuch I	Versuch II
C_{14}	168	70.00 pCt.	70.21	69.87 pCt.
H_{16}	16	6.67 -	6.85	7.21 -
N_4	56	23.33 -	—	— -
	240	100.00 pCt.		

Das Azotoluidin bildet rothe Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 159°.

Hydrazotoluidin. Zur Reinigung des erwähnten unlöslichen, weissen Körpers wurde derselbe mit Alkohol ausgekocht. Die abfil-

trirte, gelblich gefärbte Lösung röthete sich an der Luft und liess beim Erkalten eine kleine Menge des weissen Körpers ausfallen. Nach Zusatz von heissem Wasser schieden sich beim Abkühlen erhebliche Mengen von rothem Azotoluidin aus.

Die durch Auskochen mit Alkohol gereinigte weisse Verbindung erwies sich durch die Analyse als Hydrazotoluidin $C_{14}H_{18}N_4$.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{14}	168	69.42 pCt.	68.64	68.62 pCt.
H_{18}	18	7.44 -	7.72	7.67 -
N_4	56	23.14 -	—	— -
	242	100.00 pCt.		

Das Hydrazotoluidin bildet kleine, farblose, rhombische Tafeln, die in Wasser, Aether und kaltem Alkohol so gut wie unlöslich und schwer löslich in heissem Alkohol sind. Es schmilzt bei 180° zu einem dunkelrothen Oele. Kaltem Alkohol und Wasser gegenüber erweist es sich ziemlich beständig; beim Erhitzen seiner Lösung in einer offenen Schale oxydirt es sich dagegen rasch zu Azotoluidin.

Reduction des Azotoluidins.

Eine mässig concentrirte Lösung des Azotoluidins wird durch Natriumamalgam vollständig in Hydrazotoluidin verwandelt. Die rothe Lösung verliert ihre Farbe, gleichzeitig scheidet sich das Reductionsproduct in weissen Krystallen ab.

Eine concentrirte Lösung des Azotoluidins wird ebenfalls reducirt, nur dauert die Einwirkung in diesem Falle viel länger.

Wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, ist es mir demnach gelungen, die dem Nitroparatoluidin entsprechenden Azoverbindungen darzustellen.

Die Beziehungen der dabei erhaltenen Substanzen zu den am besten bekannten Repräsentanten der Azoverbindungen treten in der folgenden Zusammenstellung hervor:

Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	Nitrotoluidin	$C_7H_6.NH_2.NO_2$
Azoxybenzol	$C_6H_5.N$ … O … $C_6H_5.N$	Azoxytoluidin	$C_7H_6.NH_2.N$ … O … $C_7H_6.NH_2.N$
Azobenzol	$C_6H_5.N$ ‖ $C_6H_5.N$	Azotoluidin	$C_7H_6.NH_2.N$ ‖ $C_7H_6.NH_2.N$
Hydrazobenzol	$C_6H_5.NH$ … $C_6H_5.NH$	Hydrazotoluidin	$C_7H_6.NH_2.NH$ … $C_7H_6.NH_2.NH$

376. A. W. Hofmann: Ueber Farbabkömmlinge der Pyrogallussäure-Aether.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCLXXVIII.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die bemerkenswerthen Umbildungen der secundären Pyrogallussäure-Aether unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln, über welche ich der Gesellschaft vor einigen Monaten berichtet habe, sind Veranlassung gewesen, die Aether der Methylreihe in etwas grösserer Menge aus dem Buchenholztheer darzustellen, um sie einem eingehenderen Studium zu unterwerfen.

Gleich die ersten Versuche haben zu Ergebnissen geführt, welche für diese Verbindungen ein neues Interesse in Aussicht stellen.

Die secundären Aether der Pyrogallussäure stehen, da sie noch eine intacte Hydroxylgruppe enthalten, in ihrem chemischen Charakter dem Phenol sehr nahe, und es war daher angezeigt, einige der zahlreichen Umbildungsprocesse des Phenols, welche die Forschung in den letzten Jahren kennen gelehrt hat, auf diese Körper anzuwenden. Der Versuch hat gezeigt, dass man in der Mehrzahl von Fällen die von der Theorie angedeuteten Erscheinungen beobachtet.

Chloroform und Kohlenstoffchlorid, deren Wirkung auf Phenol im hiesigen Laboratorium während der letzten Jahre nach so vielen Richtungen hin studirt worden ist, versagen auch den Pyrogallussäureäthern gegenüber ihre Dienste nicht. Es bilden sich ohne grosse Schwierigkeit die Aldehyde und Säuren, deren Erzeugung man voraussetzen durfte. Bei der Einwirkung dieser Agentien auf die secundären Aether in Gegenwart von Alkalien wurden aber mehrfach Farbreactionen beobachtet, welche Veranlassung waren, dass man das ursprüngliche Ziel der Untersuchung für einen Augenblick aus dem Gesichte verlor, um diesen Erscheinungen nachzuspüren.

Allein weder mit Chloroform noch mit Tetrachlorkohlenstoff konnten constante Resultate gewonnen werden. Obwohl man die Aether — in der Regel wurde der noch flüssige Dimethyläther, wie man ihn durch fractionirte Destillation aus dem Buchenholztheeröl gewinnt, angewendet — mit Natriumhydroxyd und Chloroform oder Chlorkohlenstoff in verschiedenen Verhältnissen mischte und die Mischung für sich oder in Gegenwart von Alkohol bei allmählich steigenden Temperaturen digerirte, so liessen sich doch die Farberscheinungen nicht mit Sicherheit hervorbringen. Ueberdiess war, wenn sie wirklich eintraten, die Menge der gefärbten Materie, welche sich gebildet hatte, stets eine minimale.

Ganz anders gestalteten sich die Verhältnisse, als man statt des Chloroforms und Kohlenstofftetrachlorids den krystallinischen, soge-

nannten Sesquichlorkohlenstoff (C_2Cl_6) in Anwendung brachte. Wenn man den Dimethyläther mit soviel alkoholischer Kalilösung versetzt, als zur Bildung seines Kalisalzes erforderlich ist, alsdann Sesquichlorkohlenstoff in solcher Menge hinzufügt, dass das darin vorhandene Chlor genau zur Umwandlung des angewandten Kaliumhydrats in Chlorkalium ausreicht, und das Gemisch 6—8 Stunden auf 120—130° erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit eine tief indigoblaue Farbe an. Oder aber man bereitet sich die krystallinische Natriumverbindung des Dimethyläthers und mischt diese trocken in ähnlichem Verhältniss mit Sesquichlorkohlenstoff. Beim Erhitzen einer kleinen Menge dieser Mischung in einer Proberöhre über der Gaslampe erscheint alsbald durch die ganze Masse hindurch eine prachtvoll blaue Färbung. In dieser Weise ausgeführt gestaltet sich die Reaction zu einem hübschen Vorlesungsversuche. Da jedoch der Sesquichlorkohlenstoff leicht flüchtig ist und sich daher beim Erhitzen in einem offenen Gefässe theilweise der Wechselwirkung entzieht, so ist es besser, zumal wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, die Mischung in Digestionsröhren zu bringen, welche man nach dem Zuschmelzen in einem Luftbade bis auf etwa 160—170° erhitzt. In zwei Stunden ist die Operation beendigt.

Der gebildete blaue Körper ist derselbe, ob man nach der einen oder der anderen Methode operirt hat. Die Verarbeitung der Rohproducte geschieht stets in der nämlichen Weise; nur empfiehlt es sich, die nach dem ersten Verfahren erhaltene Flüssigkeit zunächst durch Abdampfen vom Alkohol zu befreien. Man erhält alsdann einen blauen Rückstand, welcher mit dem auf dem zweiten Wege gewonnenen übereinstimmt. Man löst denselben in Wasser, filtrirt von etwa noch vorhandenem Sesquichlorkohlenstoff ab und versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Augenblicklich verschwindet die blaue Farbe, welche in Lichtrosenroth, und, wenn ein Ueberschuss von Säure angewendet wurde, in Carmoisin übergeht. Man vermeidet indessen einen Ueberschuss von Säure und lässt die Flüssigkeit einige Stunden stehen; nach Verlauf dieser Zeit haben sich bei hinreichender Concentration braungelbe Nadeln — oft mit Kaliumchlorid gemengt — ausgeschieden. Diese Krystalle, die Säure des blauen Kaliumsalzes, werden durch Abspülen mit Wasser von anhängendem Chlorkalium befreit, getrocknet und in siedendem, absolutem Alkohol gelöst. Sie lösen sich darin mit brauner Farbe, indessen ziemlich schwierig. Aus der siedenden Lösung scheiden sich beim Erkalten nur langsam Krystalle aus; wird aber die erkaltete alkoholische Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss — etwa dem doppelten Volum — Aether versetzt, so krystallisiren nach einiger Zeit lange, haarfeine Nadeln von orangegelber Farbe aus. Die so gewonnenen Krystalle hinterlassen bei dem Verbrennen auf dem Platinblech keinen mineralischen Rückstand. Die Fällung der alkoholischen

Lösung mit Aether liefert den Körper alsbald sehr rein; es bleibt aber eine erhebliche Menge gelöst, die man minder rein durch Verdampfen erhält. Bei 100° erleiden die Krystalle keine Veränderung; auf 200° erhitzt, zeigen sie unter partialer Schmelzung beginnende Zersetzung, indem sich ein blaues Sublimat bildet.

Die orangegelben Krystalle lösen sich ziemlich leicht in Eisessig; die Lösung hat eine braune Farbe, auf Zusatz von Alkohol scheidet sich ein Theil der Krystalle unverändert wieder aus. In verdünnten fixen Alkalien lösen sie sich mit derselben schön blauen, leicht ins Violette spielenden Farbe, welche schon bei der Bildung des Körpers beobachtet wurde. Gegen Ammoniak verhalten sie sich ähnlich; die Lösung zeigt einen noch entschiedeneren Stich ins Violette. Die gelben Krystalle haben den Charakter einer schwachen Säure, welche blaue Salze bildet. Solche Salze sind in den blauen Lösungen der Säure in verdünnten Alkalien enthalten. Versetzt man diese Lösungen mit einem Ueberschuss von Alkali oder Alkalisalz, so werden die Salze in blauen Flocken niedergeschlagen, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Auf Zusatz von Wasser gehen sie wieder in Lösung über. Versetzt man die wässerige Lösung der Salze mit einem Ueberschuss von Mineralsäure, so löst sich die ausgeschiedene Säure alsbald mit schön carmoisinrother Farbe auf. Dasselbe Verhalten zeigt die bereits ausgeschiedene Säure. Die rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau; die Farbe verändert sich nicht beim Erkalten, geht aber auf Zusatz von Wasser wieder in Roth über.

Wenn man diese Erscheinungen in ihrer Gesammtheit auffasst, so kann man nicht zweifeln, dass die hier vorliegenden Körper dieselben sind, welche Hr. Liebermann[1]) vor einigen Jahren in Händen gehabt hat, und dass namentlich die gelbe Säure identisch ist mit dem Körper, welchen er aus einem von Hrn. A. Grätzel aus dem Buchenholztheeröl bereiteten blauen Farbstoff dargestellt und mit dem Namen Eupitton bezeichnet hat.

Bekanntlich hat Reichenbach[2]) schon vor nahezu einem halben Jahrhundert im Laufe seiner bewundernswerthen Untersuchungen über den Buchenholztheer auf die Bildung einer blauen Materie aus demselben aufmerksam gemacht, welche er mit dem Namen Pitakall bezeichnet hat. Diese Substanz war nahezu in Vergessenheit gerathen, bis sie in jüngster Zeit von Hrn. A. Grätzel bei der technischen Bearbeitung des Buchenholztheeröls wieder erhalten, man könnte fast sagen, neu entdeckt worden ist. Indem Hr. Liebermann die Essigsäurelösung des von Hrn. Grätzel dargestellten Rohpitakalls — welches indessen neben dem Reichenbach'schen Pitakall noch andere Substanzen

[1]) Liebermann, Ueber das Pitakall. Diese Berichte IX, 334.
[2]) Reichenbach, Schweigg. Journ. für Chem. und Phys. LXVIII, 1.

enthält — mit Bleiacetat fällte und das gebildete Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzte, gelang es ihm, den gelben, blaue Salze bildenden Körper zu isoliren. Man ist naturgemäss geneigt, die blauen Salze des Eupittons als die von Reichenbach mit dem Namen Pitakall bezeichnete Materie anzusprechen, obwohl eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften dieser Salze mit den von Reichenbach [1]) dem Pitakall beigelegten einige Zweifel in dieser Beziehung vielleicht nicht völlig ausschliesst.

Dass indessen die aus dem Dimethylpyrogallussäureäther gewonnene Materie mit der von Hrn. Liebermann aus dem sogenannten Pitakall abgeschiedenen identisch ist, kann nach einer sorgfältigen Vergleichung der Eigenschaften beider nicht bezweifelt werden. Proben von Eupitton, die ich einerseits Hrn. Liebermann, andererseits Hrn. Grätzel verdanke, stimmen in jeder Beziehung mit der von mir erhaltenen Substanz überein.

Ueber die chemische Natur der gelben Säure ist bis jetzt eine bestimmte Ansicht nicht ausgesprochen worden. Hr. Liebermann hat dieselbe zwar analysirt, aber aus den Kohlenstoff- und Wasserstoffprocenten, welche er mittheilt, keine Formel berechnet, weil er von der Fortsetzung der Versuche weitere Anhaltspunkte für die Aufstellung derselben erwartete.

Solche Anhaltspunkte scheinen nun in der That in der von mir beobachteten Bildungsweise des Körpers gegeben. Es ist bekannt, dass der Sesquichlorkohlenstoff bei der Einwirkung der Alkalien in Oxalsäure übergeht, und der Gedanke musste daher unwillkürlich an der von den HHrn. Kolbe und Schmitt entdeckten Umwandlung des Phenols in Rosolsäure haften. Nach den neuesten Untersuchungen darf man wohl die Bildung der Rosolsäure *par excellence* als nach der Gleichung:

$$3\,C_8H_6O + CO_2 = C_{19}H_{14}O_3 + 2\,H_2O$$

erfolgt gelten lassen. Nimmt man an, dass der Dimethylpyrogallussäureäther eine ähnliche Umwandlung erleidet, so bilden sich die gelben Krystalle nach der folgenden Gleichung:

$$3\,C_8H_{10}O_3 + CO_2 = C_{25}H_{26}O_3 + 2\,H_2O.$$

Nun entsprechen in der That die vor zwei Jahren von Hrn. Liebermann veröffentlichten Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente, die durch meine Analyse bestätigt werden, genau der aus der obigen Gleichung fliessenden Formel:

$$C_{25}H_{26}O_9,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

---

[1]) Reichenbach Schweigg. Journ. für Chem. und Phys. LXVIII, 1.

	Theorie		Versuch Liebermann	Versuch Hofmann
C_{25}	300	63.83	63.6	63.4
H_{26}	26	5.53	5.6	5.7
O_9	144	30.64	—	—
	470	100.00.		

Es wäre wünschenswerth gewesen, diese Formel durch die Analyse einiger Salze zu controliren, allein die Salze sind im Ganzen wenig für die Analyse geeignet; nur ein einziges Mal ist es mir gelungen, ein schön krystallisirtes Natriumsalz darzustellen.

Nach der oben gegebenen Formel könnte man die Eupittonsäure als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure, als:

$$C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$$

auffassen.

Es schien von einigem Interesse, zu versuchen, ob man aus der Verbindung die Methylgruppen in ähnlicher Weise eliminiren könne, wie aus dem Methyläther der Pyrogallussäure. Zu dem Ende wurde die Säure mit Salzsäure in geschlossenem Rohr bei 100° digerirt. Der Körper zerfällt bei dieser Temperatur in der That unter Bildung von Chlormethyl, aber statt einer sechsfach hydroxylirten Säure, die sich hätte bilden können, wurde als Product einer tiefergehenden Zersetzung Pyrogallussäure erhalten.

Erfolgreicher sind in einer anderen Richtung angestellte Versuche gewesen. Die Umwandlung der Rosolsäure in Rosanilin durch die Einwirkung des Ammoniaks bei hoher Temperatur schien einen Versuch anzudeuten, durch welchen Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Rosolsäurenatur der Eupittonsäure gewonnen werden konnten. War die Eupittonsäure eine Rosolsäure, so liess sich hoffen, dass sie mit Ammoniak in eine dem Rosanilin ähnliche Base übergehen werde.

Diese Hoffnung ist denn auch in Erfüllung gegangen. Setzt man eine Lösung von Eupittonsäure in alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang einer Temperatur von 160—170° aus, so findet man beim Erkalten, dass die tiefblaue Farbe der Lösung verschwunden ist, und in der nur schwach braungefärbten Flüssigkeit haben sich in reichlicher Menge prachtvolle, breite Nadeln, oft von Zolllänge abgesetzt, welche, wenn man die Flüssigkeit abgiesst, vollkommen weiss sind, an der Luft aber bald eine geringe Färbung annehmen. Die Ausbeute ist eine nahezu quantitative; es entstehen keine Nebenproducte, und da die Nadeln in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind, so enthält auch die Mutterlauge nur äusserst geringe Mengen derselben. Der neue Körper ist eine bestimmt ausgesprochene Base, welche sich in Säuren mit Leichtigkeit löst und aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder fixe Alkalien wieder ausgefällt wird. Die Lösungen der Base in concentrirten Säuren sind

gelbroth gefärbt; beim Verdünnen nehmen sie eine blaue Farbe an. Von prachtvoll tief blauer Farbe ist die Lösung des Acetats; dieselbe ist in hohem Grade tinctorial; sie färbt Seide und Wolle direct wie die Anilinfarben. Wird die Lösung zur Trockne verdampft, so erhält man einen Rückstand, welcher das Licht glänzend kupferroth reflectirt. Versetzt man die concentrirte Lösung des Acetats mit Ammoniak oder Natronhydrat, so wird die Base in Gestalt hellvioletter Flocken gefällt. Hat man aber die Lösung des Salzes stark mit Wasser verdünnt und vor dem Fällen zum Sieden erhitzt, so bleibt sie nach dem Zusatz von Ammoniak kurze Zeit klar, beim Erkalten aber scheidet sich die Base in langen, haarförmigen Krystallen aus, welche, von der schwach violett gefärbten Flüssigkeit abfiltrirt, nahezu weiss erscheinen, an der Luft aber schnell eine bläuliche Farbe annehmen. Diese Krystalle lassen sich ohne wesentliche Veränderung bei 100° trocknen, werden indessen bei dieser Temperatur noch etwas dunkler. Auf 200° erhitzt zerlegen sie sich unter Entwicklung stark ammoniakalischer Dämpfe.

Die Eigenschaften der neuen Farbbase erinnern lebhaft an die des Rosanilins. Nichtsdestoweniger konnte hier, wie verführerisch immer ein auf die frappante Analogie gestützter Schluss erschien, nur die Analyse entscheiden, ob der neue Körper in der That die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung besitze. War dies der Fall, so musste die Bildung nach der Gleichung:

$$C_{25}H_{26}O_9 + 3H_3N = C_{25}H_{29}N_3O_6,\ H_2O + 2H_2O$$

vor sich gegangen sein.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers hat diese Auffassung auf das Erfreulichste bewahrheitet, wie aus der folgenden Zusammenstellung erhellt:

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{25}	300	61.85	62.01	—
H_{31}	31	6.43	6.63	—
N_3	42	8.66	—	9.02
O_9	112	23.06	—	—
	485	100.00.		

Es ist bemerkenswerth, dass die Base, gerade so wie das Rosanilin, 1 Mol. Wasser zurückhält.

Die Bildung des neuen rosanilinartigen Triamins bestätigt in willkommener Weise die Rosolsäurenatur der Eupittonsäure. Wie diese als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure gelten muss, so hat man die neue Base als ein sechsfach methoxylirtes Pararosanilin

$$C_{19}H_{11}(OCH_3)_6N_3,\ H_2O$$

anzusprechen.

Die Ergebnisse, welche im Vorstehenden niedergelegt sind, laden nach den verschiedensten Richtungen hin zum Experimentiren ein.

Zunächst wird es sich darum handeln, die Analogie des neuen Körpers mit dem Rosanilin durch das Studium einiger, den charakteristischen Rothabkömmlingen entsprechender Derivate weiter zu verfolgen; dann aber bietet es ein Interesse, andere methoxylirte Phenole, zumal die zweisäurigen, die ja ebenfalls theilweise in dem Buchenholztheeröle vorkommen, in ähnlichem Sinne wie die Pyrogallussäureäther zu erforschen. Möglich, dass diese sämmtlichen Körper ihre zugehörigen Rosolsäuren, ihre zugehörigen Rosaniline besitzen.

Ja man fühlt sich versucht, noch einen Schritt weiter zu gehen und die zahlreichen bei der Einwirkung des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs auf phenolartige Substanzen beobachteten gefärbten Condensationsproducte als rosolsäureartige Körper aufzufassen. Wenn sich diese Verbindungen, welche nur schwierig zu krystallisiren scheinen, eben so leicht, wie die Eupittonsäure, in die entsprechenden Rosaniline verwandeln lassen, so ist vielleicht in der Behandlung dieser Farbstoffe mit Ammoniak ein einfaches Verfahren für ihre Untersuchung gegeben.

Noch ist es mir eine angenehme Pflicht, zu erwähnen, dass ich mich auch bei diesen Versuchen, wie bei den früheren über die Aether der Pyrogallussäure, der sachkundigen und thatkräftigen Unterstützung des Hrn. Dr. Georg Körner zu erfreuen gehabt habe; auch Hrn. Dr. Carl Schotten bin ich für werthvolle Hülfe bei dieser Untersuchung zu bestem Danke verbunden.

---

377. Heinrich Fischli: Zur Constitution der Dioxybenzole.

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

Während noch vor wenigen Jahren die Meinungen der Chemiker über die Stellung der Hydroxyle im Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin auseinandergingen, wird jetzt ziemlich allgemein für diese Körper die folgende Auffassung als sicher fest stehend angesehen:

1.2	1.3	1.4
Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon.

Wenn nun auch diese Auffassung aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich ist, so muss doch zugegeben werden, dass sie bezüglich des Brenzcatechins und Resorcins eine unbewiesene ist, während allerdings für das Hydrochinon der Zusammenhang mit dem Paranitrophenol, dem Paraphenylendiamin und der Anissäure, und somit die 1.4-Stellung, mit aller erreichbaren Schärfe festgestellt ist. Die Uebergänge, welche das Brenzcatechin und Resorcin mit Körpern von sicher erforschter Constitution (Bromnitrobenzolen, Phenylendiaminen u. s. w.) verbinden, beruhen nämlich auf Reactionen, welche mit Hülfe

von schmelzendem Kali ausgeführt werden und die also, wie wir durch Fittig und Mager, sowie Limpricht wissen, für Stellungsbestimmungen nur zweifelhaften Werth haben. — Für das Resorcin folgerte man die 1.3-Stellung aus seiner Bildung aus dem Metabromphenol in der Kalischmelze, eine Umsetzung, welche aber, wie ich glaube, nicht in Betracht kommen kann, da alle drei Bromphenole hiebei Resorcin liefern. Etwas besser bewiesen erscheint die Stellung des Brenzcatechins; dasselbe entsteht durch Kohlensäure-Verlust aus der *Protocatechusäure*, für welche die benachbarte Stellung der Hydroxylgruppen wenigstens wahrscheinlich, aber auch nicht sicher festgestellt ist; denn sie ergiebt sich aus dem Entstehen von Protocatechusäure durch Einführung von OH sowohl in Meta- wie in Paraoxybenzoësäure, welche aber leider ebenfalls durch Kalischmelzen bewirkt wird. Dass das Brenzcatechin aus Orthochlorphenol durch schmelzendes Kali gebildet wird, kann heute ebenfalls nicht mehr als Beweis für seine Constitution angesehen werden.

Es blieb somit die Aufgabe, Reactionen zu finden, welche das Brenzcatechin oder Resorcin ohne Schmelzen mit Alkalien mit Ortho- resp. Meta-Derivaten verbinden. In dieser Hinsicht findet sich in der Literatur eine flüchtige Notiz, nach welcher es scheint, dass man aus Orthoamidoanisol Guajacol erhalten könne. Dieselbe ist (als Citat) in der berühmten Körner'schen Abhandlung (Gazzetta chimica, 1874, p. 428) enthalten und lautet: „Meta" [Ortho] „amidoanisol, liquido, bollente a 216°; transformabile in Guajacol ed in Meta" [ortho] „Jodanisol." Wir besitzen indessen über diese Reaction einzig diese Andeutungen, ob, von wem und wie sie ausgeführt wurde, ist meines Wissens niemals mitgetheilt worden.

Ein geeigneter Weg die Constitution der Dioxybenzole klar zu machen, bestände in ihrer Ueberführung in Dichlorbenzole mittelst Phosphorpentachlorid. Leider ist die Reaction in dieser Form nicht ausführbar, da ja Resorcin mit PCl_5 ausschliesslich Phosphorsäureäther erzeugt. Es blieb indessen zu versuchen, ob, wenn nicht die Dioxybenzole selbst, so doch ihre sauren Methyläther ein günstigeres Resultat geben würden. Gelingt es z. B., das Guajacol,

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix},$$

mittelst Phosphorpentachlorid in ein Chloranisol

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix}$$

überzuführen, so ist damit die Frage entschieden, da die Constitution der drei Chlorphenole durch ihren Zusammenhang mit den Nitrophenolen und Phenylendiaminen sicher bekannt ist. Diese Hoffnung hat sich auch bestätigt, wie meine auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer unternommenen Versuche gezeigt haben.

Einwirkung von PCl_5 auf Guajacol.

Aequivalente Mengen von PCl_5 und Guajacol wurden in einem mit aufgesetztem Kühlrohr versehenen Kölbchen einige Stunden zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, gewaschen und darauf im Dampfstrome destillirt. Im Kolben hinterblieb eine reichliche Menge nicht flüchtigen Phosphorsäureäthers, während mit den Wasserdämpfen ein schweres Oel überging. Die Menge desselben war klein im Verhältniss zu der des gebildeten Phosphorsäureäthers. Dies entspricht ganz dem Verlaufe der Einwirkung von PCl_5 auf Phenol, bei welcher bekanntlich ebenfalls neben viel Phenylphosphat nur wenig Chlorbenzol entsteht. Da die kleine Menge des erhaltenen Oeles eine völlige Reinigung desselben durch Fractioniren schwierig erscheinen liess, so suchte ich dasselbe durch Nitriren in einen krystallisirten Körper überzuführen. Dies gelingt leicht durch Vermischen desselben mit rauchender Salpetersäure, welche lebhaft darauf einwirkt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein krystallinisches Rohprodukt, welches man durch Waschen mit Wasser und Natron, sowie durch nachheriges wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht in prächtigen Nadeln erhält. Dieser Körper erwies sich als Nitroderivat des Orthochloranisols. Ich erhielt nämlich eine mit demselben in jeder Hinsicht identische Substanz, als ich reines, aus Phenol dargestelltes Orthochlorphenol (Sp. 175—176°) mittelst Jodmethyl und methylalkoholischem Kali bei 130° in Orthochloranisol umwandelte und das so erhaltene Produkt in gleicher Weise nitrirte. Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{cases}Cl\\OCH_3\end{cases}$$

Das Mononitroorthochloranisol bildet farblose, spröde atlasglänzende Spiesse, welche in kaltem Alkohol schwer, auch in heissem nicht gerade reichlich löslich sind; aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten zum grössten Theil wieder aus. In sehr charakteristischer Weise krystallisirt die Substanz aus Aether, wobei schöne zu Drusen vereinigte Prismen erhalten werden. Die Identität der auf beide Weisen erhaltenen Substanzen folgt aus der völligen Gleichheit der Krystallform, der Löslichkeitsverhältnisse und des Schmelzpunktes. Der letztere wurde für die auf beide Arten dargestellten Präparate wiederholt gleichzeitig an demselben Thermometer bestimmt und constant bei 93—94° C. gefunden.

Durch diese Beobachtung ist das Guajacol und folglich auch das Brenzcatechin mit Sicherheit als ein Orthoderivat charakterisirt, da ja das Orthochlorphenol durch glatte Reactionen mit dem flüchtigen Nitrophenol und dem Griess'schen, bei 99° schmelzenden Orthophenylendiamin verknüpft ist. Da das Hydrochinon durch zahlreiche Ueber-

gänge als ein Glied der Parareihe charakterisirt ist, so ist dadurch auch die Stellung des Resorcins bewiesen. Uebrigens könnte man diese auch in directer Weise durch Anstellung des gleichen Versuches mit Monomethylresorcin controliren.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, 5. Juli 1878.

Correspondenzen.

378. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 192, 3) beschreibt Hr. E. Schöne seine Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd. Die Zusammensetzung des gefällten Bariumsuperoxyds $BaO_2 + 8H_2O$ hat Hr. Schöne bereits in den Berichten (6, 1172) mitgetheilt. Dasselbe zersetzt sich allmälig unter Wasser unter Sauerstoffentwickelung. Hr. Schöne hat bereits früher nachgewiesen, dass das BaO_2 sich mit H_2O_2 verbinde, und hat jetzt die Bereitungsmethode dieser interessanten und über die eigenthümlichen Reactionen des H_2O_2 etwas Licht verbreitenden Verbindungen genau beschrieben. Sie ist leicht zersetzlich, indem das H_2O_2 in O und H_2O zerfällt, während das BaO_2 intact bleibt. Durch verdünnte Säuren wird die reine Verbindung ohne Gasentwickelung in ihre Bestandtheile zerlegt. Hr. Schöne erklärt die von ihm beobachtete Zersetzung grosser Mengen von Wasserstoffsuperoxyd durch geringe Mengen BaO_2, ohne dass letzteres scheinbar sich ändert, in der Weise, dass zunächst die Verbindung $BaO_2 . H_2O_2$ entsteht, welche unter Sauerstoffentwickelung schnell sich zersetzend sofort durch das noch vorhandene H_2O_2 regenerirt wird, und so fort, bis alles H_2O_2 aufgebraucht ist.

Hr. J. H. Long hat die Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohle einer erneuten Untersuchung unterzogen und gefunden, dass die Mengen entstandener Kohlensäure und des Kohlenoxyds in keinem rationellen Verhältnisse zu einander stehen, sondern dass die Quantität des CO zurücktritt gegen die des CO_2 und dass die Menge des ersteren in dem Maasse, wie die Kohle verzehrt wird, abnimmt. Er schliesst daraus, dass durch den Wasserdampf zunächst sich nur CO_2 bildet, die durch die glühende Kohlenschicht zu CO reducirt wird.

Hr. H. Schröder giebt einen Beitrag zum Sterengesetz, das in seinen Grundzügen den Mitgliedern bereits bekannt ist.

Hr. R. Bunsen theilt eine neue Methode zur Trennung des Arsens vom Antimon mit. Die erhaltenen Sulfide beider Elemente wer-

den noch feucht in einem Ueberschuss mit Weingeist gereinigter Kalilauge gelöst, ein rascher Chlorstrom durch die Lösung geleitet, bis alles Alkali zersetzt ist, und zu der im Wasserbade erhitzten Lösung allmälig Salzsäure in grossem Ueberschusse hinzugegeben, die Flüssigkeit auf die Hälfte verdampft, das Verdampfte durch ein gleiches Volum conc. H Cl ersetzt und abermals zur Entfernung allen freien Chlors auf die Hälfte eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure zur klaren Lösung verdünnt, für jedes Decigramm zu erwartender Antimonsäure mit 100 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, der überschüssige H_2S durch einen kräftigen Luftstrom sofort verjagt und der Antimonniederschlag (Sb_2S_5) abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit Wasser, Weingeist, Schwefelkohlenstoff und Weingeist bei 110° getrocknet. Das arsensäurehaltige Filtrat wird nach Zusatz weniger Tropfen Chlorwasser auf dem Wasserbade erwärmt, längere Zeit in der Wärme und während des Erkaltens Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet und nach 24stündigem Stehen filtrirt. Der Niederschlag ist neben wenig Schwefel Arsenpentasulfid ohne Beimengung von Trisulfid.

Hr. W. Heintz hatte früher bereits durch Einwirkung von Blausäure auf salzsaures Diacetonamin und nachherige Behandlung mit conc. Salzsäure das Amidotrimethylbutilactid $C_7H_{13}NO_2$ erhalten. Dieses Lactid hat Hr. Heintz jetzt in die Amidotrimethyloxybuttersäure $C_7H_{15}NO_3$ durch Kochen mit Barytwasser übergeführt und namentlich das schwer lösliche Kupfersalz $C_7H_{13}CuNO_3$ untersucht. Die freie Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, kaum löslich in Weingeist. Sie verbindet sich auch mit starken Säuren, es sind die schwefelsaure Verbindung $(C_7H_{15}NO_3)_2H_2SO_4$, die salzsaure und die salpetersaure dargestellt worden. Hr. Heintz schreibt der Säure die Constitution

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(OH) . CH_2 . C(CH_3)_2 NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad \vdots \\ \quad\quad\quad\quad COOH \end{array}$$

und dem Lactid

$$\begin{array}{l} CH_3 . C\text{---}CH_2 . C(CH_3)_2 NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad \vdots\!>\!O \\ \quad\quad\quad\quad CO \end{array}$$

zu.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt Hr. Heintz die Nebenprodukte, die bei der Bereitung des Lactids entstehen. Ausser Amidotrimethyloxybuttersäure wurde Amidobuttersäure und die Salze zweier isomerer Basen $C_7H_{14}N_2O$ aufgefunden, von denen Hr. Heintz die eine als das Nitril, die andere als das Isonitril der Amidotrimethyloxybuttersäure betrachtet. Das Nitril würde dann bei der Einwirkung der Salzsäure in erster Linie die Amidotrimethyloxybuttersäure liefern, die ihrerseits unter Wasserabspaltung in das Lactid übergeht, während das Isonitril unverändert bliebe.

Endlich hat Hr. Heintz durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Lactid das Trimethyloxybutylactid $C_7H_{12}O_3$ dargestellt, aus dem durch Basen die Trimethyldioxybuttersäure $C_7H_{14}O_4$ genommen werden konnte.

In Dingler's Journal (Bd. 228, 4, 5) ist eine von Hrn. Kleinert construirte Chamäleonbürette abgebildet und beschrieben, welche das Ausfliessenlassen einzelner Tropfen in beliebig langen Zeiträumen gestattet. Die Bürette ist durch einen mit dem oberen Ende in Verbindung stehenden Hahn geschlossen, wird durch Aufsaugen der Chamäleonlösung gefüllt und lässt die Lösung durch Oeffnen dieses Hahns ausfliessen.

Hr. R. Dyckerhoff hat gefunden, dass *ceteris paribus* ein Cäment um so grössere Zug- und Druckfestigkeit zeigt, je langsamer er erhärtet.

Hr. F. Soxhlet giebt ein Verfahren zur Darstellung haltbarer Labflüssigkeit. Getrockneter und einige Monate alter Labmagen (60—80 g) wird mit 1 l Wasser, 50 g Kochsalz und 40 g Borsäure extrahirt, nach 8 Tagen noch 50 g Kochsalz zugesetzt und filtrirt. Das Filtrat vermag frisch etwa das 18000 fache Volumen Milch bei 35° in 40 Minuten zur Gerinnung zu bringen, verliert jedoch innerhalb zweier Monate etwa 30 pCt. seiner Wirksamkeit, um dann wenigstens 6 Monate hindurch (so lange dauerten die Versuche) constant zu bleiben.

Hr. C. Etti veröffentlicht seine Beobachtungen über den Gerb- und Bitterstoff der Hopfenzapfen. Die von ihm früher aus dem Hopfen dargestellte und als Hopfengerbsäure bezeichnete Substanz fällt Leimlösung nicht. Sie ist amorph, gelblich weiss, in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser, in selbst verdünntem kalten Weingeist und in Essigäther löslich, in Aether unlöslich. Ihre Zusammensetzung fand er zu $C_{25}H_{24}O_{13}$. In trockenem Zustande auf 120—130° erhitzt, ebenso beim Erhitzen ihrer wässerigen oder weingeistigen Lösungen auf dem Wasserbade färbt sie sich unter Abgabe von Wasser roth und dieser rothe Körper, in wässerigem Weingeist gelöst, vermag jetzt Leim zu fällen. Seine Zusammensetzung ist $C_{50}H_{46}O_{25}$. Hr. Etti nennt ihn Phlobaphen des Hopfens. Das Phlobaphen ist leicht löslich in Alkalien und durch verdünnte Säuren daraus fällbar. Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht wird aus dem Phlobaphen Glucose abgespalten. Der ätherische Auszug der Hopfenzapfen enthält neben Chlorophyll ein weisses krystallisirtes und ein braunes amorphes Harz und Bitterstoff. Hr. Etti beschreibt die Methoden, um diese Stoffe von einander zu trennen. Der Bitterstoff kann krystallisirt erhalten werden.

Hr. F. Tieftrunk hat gefunden, dass in freiem Ammoniak Naphtalin leichter verdampft als in Luft, Wasserstoff u. s. w. Da

nun das bei der Leuchtgasfabrikation entstehende Ammoniak sich nur allmälig mit Kohlensäure und Wasser zum Salz sich vollständig vereinigt, so kann Naphtalindampf weit fortgeführt werden und dann bei starker Temperaturerniedrigung u. s. w. bis zur Verstopfung der Leitung sich absetzen. Um dieser Gefahr vorzubeugen schlägt er möglichst langsame Abkühlung des Gases vor, um die Bildung von Ammoniumcarbonat möglichst vollständig zu erreichen und der Regeneration der Reinigungsmasse die grösste Aufmerksamkeit zu schenken.

Aus den Untersuchungen von Billinge über die Eigenschaften des Eisens, wenn es mit anderen Metallen oder mit Metalloïden vereinigt wird, ist ein ausführlicher Bericht gegeben. Danach wird Eisen mit Nickel bis zu 8 pCt. legirt rothbrüchig; mit Kupfer bis zu 2 pCt. legirt, ebenfalls rothbrüchig; eine Mischung von Eisen mit 1 pCt. Zinn war leicht brüchig; mit 1 pCt. Platin legirt zeigte sich das Eisen stark rothbrüchig, mit 1 pCt. Antimon legirt sowohl kalt- als rothbrüchig. Desgleichen wurde das Eisen rothbrüchig beim Legiren mit Wismuth, Molybdän, Zink, Blei, Silber und Cobalt.

Hr. R. Günsberg hat gefunden, dass zur Reinigung magnesiahaltiger Wässer zur Verhinderung der Kesselsteinbildung das Bohlig'sche Präparat (Magnesiumhydrat) sich noch am besten eigne, dass dagegen zum Weichmachen eines solchen Wassers Zusatz von Kalk und Aufkochen des Wassers und nach dem Absetzen des Niederschlages Ausfällung des Kalks mit Soda nothwendig sei.

Hr. Günsberg beschreibt ferner eine Methode, um leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe und in grösserer Zahl nach einander zu verbrennen. Endlich beschreibt derselbe ein von ihm construirtes einfaches Colorimeter.

---

379. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Franç. Laur in Paris. Fabrikation von eisenfreier schwefelsaurer Thonerde. (Engl. P. No. 3387, v. 5. Sept. 1877). Wenn der Erfinder Thon, Kaolin oder Bauxit zur Darstellung von Thonerdesulfat mit Schwefelsäure behandelt hat, so setzt er zu der Lösung, die vollständig neutral sein soll, Zink, wodurch alles Eisen gefällt wird. In saurer Lösung wird das Eisenoxydsalz nur zu Oxydulsalz reducirt. Die Lösung wird dann von der Kieselsäure und von dem Eisen abgegossen, eingedampft und zu Kuchen gegossen.

Charles Humfrey in Hough Green, Chester. Behandlung gewisser Phosphate, um die Thonerde daraus abzuscheiden. (Engl. P. No. 3323, v. 31. August 1877). Die Erfindung bezieht sich auf die Verarbeitung von Rodondophosphat. Dasselbe wird zunächst calcinirt und dann unter Zufügung einer Lösung von Aetznatron zer-

rieben, so dass mit sämmtlicher Phosphorsäure dreibasisches Natriumphosphat gebildet wird. Weiter wird Wasserglas hinzugesetzt, um mit der Thonerde eine unlösliche Verbindung zu bilden. Nach 24 Stunden wird die Masse mit heissem Wasser ausgelaugt. Aus der Lösung wird in der Wärme durch Zusatz von Kalkmilch Calciumphosphat gefällt. Die dabei erhaltene Aetznatronlösung wird nach gehörigem Concentriren wiederum gebraucht. Der unlössliche Rückstand von der Auslaugung, welcher Thonerde mit Kieselsäure und Natron enthält, wird mit Kalk zusammengerieben. Das frei gewordene Natron wird ausgewaschen.

John Riley. Fabrikation von Soda und Oefen dazu. (Engl. P. No. 3177, v. 21. August 1877). Der rotirende Ofen hat zwei Feuer und den Abzug in der Mitte. Im Innern ist eine Vorrichtung, um das Salz in Bewegung zu erhalten.

David Clovis Knab in Paris. Fabrikation von kaustischen Alkalien, ihren Carbonaten, von Chlor und verschiedenen Producten (Engl. P. No. 3082, v. 13. August 1877). Nach dieser Methode wird zur Darstellung der Soda aus Chlornatrium Bleioxyd oder Bleiacetat angewendet, wobei ausser der Umwandlung des Alkalichlorids in kaustisches Alkali oder Carbonat und Chlor die Rohstoffe wieder gewonnen werden. Diese Anwendung des Bleioxyds ist wohl schon vorgeschlagen, meines Wissens aber noch niemals praktisch ausgeführt worden. Hr. Knab mischt Kochsalz, bezw. Chlorkalium mit der äquivalenten Menge Bleiglätte, setzt das fünffache Gewicht des Chlorids an Wasser zu und zermalmt die Masse in einem geschlossenen Apparat, der durch Dampf auf 80 bis 90° C. erhitzt wird. Nach ein paar Stunden hat sich die Umsetzung vollzogen. Der entstandene Bleichlorid-Niederschlag wird mittelst hydraulischer Presse ausgepresst, wodurch von vornherein 95 pCt. Alkali gewonnen werden. Das Bleichlorid wird nochmals mit Wasser angerührt, filtrirt und ausgepresst. Die jetzt erhaltene Lösung wird anstatt Wasser bei einer zweiten Operation benutzt. Die kaustische Lauge wird eingedampft, wobei sich anfangs eine geringe Menge Chlorblei ausscheidet. Die letzten Spuren Blei können durch Natriumcarbonat ausgeschieden werden.

Zur Wiedernutzbarmachung des Chlorbleis wird dies mit der äquivalenten Menge Ammonium-Carbonat und Wasser in der Kälte durchgerührt. Nach wenig Minuten ist die Reaction vollendet. Man hat eine Salmiaklösung und Bleicarbonat von ausgezeichnet weisser Farbe. Dies kann als solches in den Handel gebracht werden, oder es wird durch Glühen bei Luftabschluss wieder in Oxyd verwandelt, während die dabei frei werdende Kohlensäure zur Darstellung von Ammonium-Carbonat dient, aus dem Salmiak wird Ammoniak erzeugt. Man sieht, der Kreislauf der Fabrikation ist ohne Lücke.

Da bei allgemeiner Einführung dieses Verfahrens alsbald Mangel an Salzsäure, somit an Chlor, eintreten würde, so sucht Hr. Knab das Chlor der Salmiaks wiederzugewinnen. Zu dem Ende zersetzt er den Salmiak nicht mit Kalk, sondern mit Manganoxydul, wobei ausser Ammoniak Manganchlorür entsteht. Dies wird durch Erhitzen bei Luftzutritt unter Freiwerden des Chlors in Mangansesquioxyd umgewandelt. Da dieses den Salmiak nicht zersetzt, so muss es wieder in Oxydul umgewandelt werden, was durch Erwärmen mit Schwefel geschieht: $2'(Mn_2O_3) + S = SO_2 + 4\,MnO$. Die hierzu nöthige Menge Schwefel, ist gering: um 1800 MnO zu erzeugen, sind 200 S erforderlich, wodurch nachher nahezu 1800 MnCl entstehen. Dieselben Resultate sind zu erhalten, wenn man in diesem interessanten Verfahren das Bleioxyd durch Bleiacetat substituirt. Die hierbei erhaltenen essigsauern Alkalien können als solche in den Handel gehen, oder sie werden durch Wärme zersetzt, wobei Aceton gewonnen wird. Noch eine andere Behandlung derselben empfiehlt Hr. Knab, man kann sie mit Ammoniak-Carbonat umsetzen. Aus dem dabei entstehenden Ammoniumacetat wird dann durch Bleioxyd Ammoniak entwickelt und es wird Bleiacetat regenerirt.

Die HH. Duncan Mc. Kechnie u. Will. Gentles in Saint-Helens haben ein Engl. P. (No. 3229 v. 25. Aug. 1877) auf die Reinigung der Schwefelsäure von Arsen mittelst Schwefelwasserstoff erhalten, welch' letzteres Gas der in einem mit Klinker oder Ziegeln angefüllten Thurme herniederrieselnden Säure entgegengeführt wird. Es scheint dies eine ganz unwesentliche Modification des schon länger zu diesem Verfahren benutzten Gerstenhöfer'schen Thurmes zu sein.

William Marriott in Huddersfield. Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. No. 3311, v. 30. Aug. 1877.) Der Erfinder wendet alkalische Polysulfidlösungen an, mit welchen er das Gas in Scrubbern in Berührung bringt, um die Schwefelverbindungen, die nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs noch darin vorhanden sind (Schwefelkohlenstoff), sowie Kohlensäure daraus zu entfernen.

Felix Tonnar in Dülken. Leitung der Generatorgase zur Heizung von Retortenöfen durch deren Hinterwand in den Retortenraum. (D. P. No. 1484, v. 15. Juli 1877.)

Gotthold Kühnemann in Dresden. Continuirlich wirkender Apparat zur Scheidung von löslichen und unlöslichen, sowie von flüchtigen und nichtflüchtigen Substanzen. D. P. No. 764, v. 31. Aug. 1877.) Der sehr sinnreich construirte Apparat, welchen die chemische Industrie zu den verschiedenartigsten Zwecken zu verwenden vermag, ist ohne Zuhülfenahme der Zeichnung nicht wohl zu erläutern.

Fred. Will. Bartlett in Buffalo. Ozonapparat. (Engl. P. No. 2697, v. 12. Juni 1877) Das Wesentliche an diesem Apparat

besteht darin, dass die Phosphorstücken, welche in ein mit Wasser gefülltes und durch radiale Wände in verschiedene Kammern getheiltes Glasgefäss tauchen, an Dräthe von leicht schmelzbarem Metall, oder an leicht entzündbar gemachte Fäden befestigt sind, so dass, wenn der Phosphor sich entzünden sollte, die Fäden durch Abbrennen bezw. Schmelzen denselben alsbald loslassen, damit er von Wasser bedeckt wird.

Adolphe Viol und Césaire Pierre Duflot in Paris haben ein Deutsches Pat. (No. 1674, v. 10. Aug. 1877) auf ein Verfahren zum Bleichen von Federn erhalten, welches darin besteht, dass die Federn in ein Gefäss mit Terpentinöl gehängt und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Jedermann sieht, dass sich dies Verfahren von der Ozonbleiche des Elfenbeins durch nichts unterscheidet.

John Stenhouse in Aachen verbessert die Fabrikation von Explosivstoffen, welche Nitroglycerin enthalten, dadurch, dass er 3 pCt. vom Gewichte dieses Körpers an kohlensaurem Ammoniak dem Kieselguhr, mit welchem das Nitroglycerin versetzt wird, zumischt. (Engl. P. No. 3031, v. 9. Aug. 1877.)

Louis Scharlach in Hamburg. Neuerungen an Gasspritzen mit seitlichem Säurebehälter. (D. P. No. 1692, 14. Aug. 1877) Bei diesem Extincteur wird im Augenblicke des Gebrauchs mittelst eines zugespitzten Stempels eine Bleiplatte durchstossen, welche den Schwefelsäurebehälter von dem die Bicarbonatlösung enthaltenden Behälter trennt.

J. E. Const. Luques in Paris. Antikesselsteinmittel. (Engl. P. No. 3232, v. 25. Aug. 1877) Die übergrosse Anzahl derselben (meistens von zweifelhaftem Werth) wird durch dieses nicht vermehrt, da es schon vorgeschlagen worden ist. (cf. F. Fischer in Dingl. pol. J. 220, S. 178); es ist schweres Steinkohlentheeröl, welches in den Kessel gebracht wird.

Caspar Stöckmann, Hütte Phönix bei Ruhrort. Verfahren zur Fabrikation von Ferromangan im Hohofen. (Engl. P. No. 2677, v. 11. Juli 1877) Die Darstellung von Ferromangan begegnet zwei Hauptschwierigkeiten, von denen die eine auf der Affinität zwischen Mangan und Sauerstoff, die andere auf der zwischen Manganoxydul und Kieselsäure beruht. Die ausführliche, mit vielen Tabellen und analytischen Angaben ausgestattete Patentschrift zeigt, dass die letztere Schwierigkeit zu besiegen ist, wenn durch Kalkzusatz zu der Charge eine Schlacke hergestellt wird, in welcher die Menge Sauerstoff von $CaO + MgO + Al_2O_3$ grösser ist als die Menge Sauerstoff in SiO_2.

Asahel Knowlton Eaton in New-York. Trennung des Silbers und anderer edler Metalle von Blei. (Engl. P. No. 2754, v. 19. Juli 1877) Die Erfinder will die Trennung mit Hülfe der Centri-

fugalkraft ausführen. Die Legirung, der zweckmässig noch 1 bis 2 pCt. Zink zugesetzt wird, bringt man in einem Kessel zum Schmelzen, der sich um eine verticale Axe drehen kann und von einem ringförmigen Trog umgeben ist. Nach dem Schmelzen soll, wenn der Behälter in Rotation versetzt wird, das schwerere Blei aus diesem in den Trog geschleudert werden, während die specifisch leichtere silberreiche Legirung zurückbleibt.

A. Müller-Jacobs in Zürich. Verfahren zur Darstellung einer die Weissbäder ersetzenden Beize für Türkischroth-Färberei. (D. P. No. 1488, v. 30. Sept. 1877) Dies Türkischroth-Mordant ist eine Mischung von ricinölschwefelsaurem Natrium mit pyroterebinschwefelsaurem Natrium. Den ersteren Körper stellt der Entdecker dar, indem er in Ricinusöl 20 pCt. Schwefelsäure langsam und unter Abkühlung einträgt. Nach dem Neutralisiren mit Soda scheidet sich das Salz bald aus. Die Ricinölschwefelsäure hat nach dem Entdecker die Formel $C_{18}H_{32}O.OH.HSO_4$; sie läset sich der von Fremy untersuchten Oleïnschwefelsäure $C_{18}H_{33}O.HSO_4$ (Ann. Chim. Phys. 65, 121) zur Seite stellen. Wie die Salze dieser Säure, sind auch die der Ricinölschwefelsäure, z. B. das Natriumsalz $C_{18}H_{32}O.ONa.SO_4Na$, leicht zersetzbar, und darauf beruht ihre Wirkung als Mordant. Es bilden sich auf den damit gebeizten Waaren neben schwefelsauren Salzen die der Meta- und Hydrooleïnsäure analogen Ricinölsäuren. Jene entstehen durch Wasseraufnahme und Schwefelsäureabscheidung aus der Fremy'schen Oleïnschwefelsäure und wirken ebenfalls mordancirend. Diese Zersetzung geht von selbst ohne Hinzufügung von Säure vor sich. Das Natriumsulfat wird ausgewaschen.

Den zweiten Körper, das pyroterebinsaure Natrium stellt der Erfinder her, indem er 100 Theile Colophonium mit 250 Salpetersäure kocht, alsdann eindampft und den Rückstand in verschlossenen Gefässen eine halbe Stunde auf 200—250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die halbflüssige Masse mit 20 bis 30 pCt. Schwefelsäure von 66° B. behandelt und mit Soda neutralisirt. Das von der Natriumsulfatlösung sich abscheidende pyroterebinschwefelsaure Natrium wird mit dem gleichen Volumen ricinölschwefelsaurem Natrium gemischt und gelangt in dieser Mischung ohne weiteres für die Darstellung von Türkischroth zur Verwendung.

J. Jaroslawski in New-York. Apparat zum Ausschmelzen von Oleo-Margarin und Butterin aus dem Nierentalg des Rindes. (D. P. No, 1591, v. 4. Nov. 1877) Der Erfinder giebt an, dass, wenn der Talg bei 100° ausgeschmolzen wird, die Fettkörper sich zersetzen, es entstehen ranzige Producte, flüchtige Fettsäuren und Acroleïn. Das Wesentliche der Erfindung ist nun, dass beim Ausschmelzen des Talges die Temperatur von 40° nicht überschritten werde. Dazu hat der Erfinder einen eigenthümlichen Kessel mit Rührvorrichtung, Dampf-

mantel und Thermometer construirt. Der ausgeschmolzene Talg wird durch das nachdrängende Wasser in auf 40° erwärmte Absatzgefässe befördert. Nachdem er hier langsam erkaltet ist, wird er unter sehr starkem hydraulischen Druck ausgepresst. Das dabei vom Stearin sich abscheidende Oleo-Margarin wird mit Sahne, Salz und Zucker zu „Butterin" gebuttert.

Berichtigungen.

Heft 9, Seite 1051, Zeile 15 v. u. lies: „ich" statt „ist".
- 10, - 1152, - 15 v. u. lies: „... sowohl unter den von Chapman u. Thorp, als unter den von mir ..."
- 10, - 1153, - 19 u. 20 v. u. lies: „Unzulässigkeit" statt „Unzuverlässigkeit".
- 10, - 1154, - 14 v. o. lies: „Hüfner" statt „Hübner".
- 10, - 1154, Anmerkung [2]), Zeile 2 v. u. lies: „Zeller und Hüfner" statt „Heller und Hübner".

Nächste Sitzung: Montag, 22. Juli 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 22. Juli 1878.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst darauf die anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich die Herren Dr. O. Hesse aus Feuerbach bei Stuttgart und Dr. G. Zierold aus Basel.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Emerich Reichardt, Assist. a. d. Univ. Czernowitz;

Albert Baur,
Carl Geisler,
Hans König,
Dr. Eugen Schobig, } Chem. Laborat. München, Arcis-Str. 1;

Reiner Röhre, stud. chem., Wiesbaden;

Dr. A. J. C. Snyders, Lehrer der Chemie a. d. Realschule zu Zutphen-Niederlande;

Otto Briest, Chemiker und Betriebsdirigent der Retortenköhlerei der Harzer Werke in Rübeland und Zorge;

Dr. Franz Ullik, Prof. d. Chemie an d. höh. landwirthschaftl. Lehranstalt zu Tetschen Liebwerd in Böhmen;

Dr. S. Friessmayer, Privatdocent, München, Theresien-Str. 13;

Dr. Ludwig B. Berend, Berlin, v. d. Heydt-Str. 12;

Dr. Otto Lindemann, Chemiker der Okerhüttenwerke zu Oker;

Dr. W. J. Stenhuis, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Almelo (Holland);

William Juglis Clark, Edinburgh, 26 S. B. Canongate;

R. Sydney Marsden, Tapton Grove, Sheffield, England;

G. Carr Robinson, Edinburgh, University;

John H. Crossley, British Alkali Works in Widnes, Lancashire in England.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ernst C. Hartwig,
John W. James,
Bruno Beyer,
Victor v. Wilm,
Gustav Praetorius-Seidler,
Wilh. Haussmann, } Leipzig, Univ.-Laborat. (durch A. Weddige und E. v. Meyer);

Forster Morley [Fellow of University College, London] in Bonn a. Rh. (durch L. Claisen und O. Wallach);
J. Kjeldahl, Vorsteher des Carlsberg-Laboratoriums bei Kopenhagen (durch O. Liebreich und C. Liebermann);
W. G. Spence Paterson, Edinburgh, 24 Pitt-Street (durch A. Crum Brown und John S. Thomson);
Hauptmann a. D. Westphal in Braunschweig (durch F. Knapp und F. Salomon);
Fritz Kleinschmidt aus Elberfeld,
Gustav Damm aus Elberfeld,
Wilh. Schnell aus Elberfeld,
Otto Klein aus Tübingen,
Eduard Hahn aus Petersburg,
Richard Knapp aus Stuttgart,
Gust. Vollmar aus Biedenkopf,
Albert Gerlach aus Barmen,
} Neues chem. Laborat. in Tübingen (durch L. Meyer u. W. Staedel);
G. Stricker, stud. chem. in Bonn (durch O. Wallach und L. Claisen);
Dr. Franz Wilkens in Porz a. Rh. bei Wahn (durch H. Hübner und F. Frerichs);
Stud. John Hagemann, University of Cincinnati (durch R. B. Warder und F. W. Clarke);
Dr. Joh. Berendes, Assist. a. botan. Institut in Halle a. S. (durch R. Sachtleben und E. Schmidt);
Dr. Kollmann, Berlin, Spandauer Brücke 4 (durch J. Philipp und G. Meyer);

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

E. O. Beckmann. Ueber die Oxydationsproducte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen. Inaug.-Dissert. Leipzig 1878. (Vom Verf.)
J. König. Chemische und technische Untersuchungen der landwirthschaftl. Versuchsstation Münster in den Jahren 1871—1877. Münster 1878. (Vom Verf.)
W. Spring. Mémoire sur la non-existence de l'acide pentathionique. Bruxelles 1878. (Vom Verf.)
L. Henry. Recherches sur les dérivés glycériques. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
L. Henry. Sur l'éthérification des acides organiques en général et de l'acide azotique. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

380. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide.

IV. Mittheilung.

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

In der Fortsetzung unserer Untersuchung über das Verhalten der Nitrile gegen Salzsäure bei Gegenwart absoluter Alkohole, wobei, wie bereits mehrfach von uns mitgetheilt worden ist, durch Addition von Alkohol und Salzsäure das Salz eines sogenannten Imidäthers

$$R.C\begin{matrix}NH\\-OR\end{matrix},$$

sich bildet, haben wir jetzt die Wirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Blausäure und auf Cyan zu einem vorläufigen Abschluss gebracht und erlauben uns in nachstehenden Zeilen die Resultate unserer Untersuchung der Gesellschaft vorzulegen.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Blausäure.

Bekanntlich hat bereits Hr. Gautier[1]) die Wirkung von absolutem Weingeist auf die von ihm dargestellte Verbindung von Salzsäure mit Blausäure HCN . HCl studirt und gefunden, dass diese Verbindung durch nicht überschüssigen Weingeist unter Explosion zersetzt wird, dass jedoch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkohol und bei guter Kühlung die Explosion vermieden werden kann, und dass hierbei neben wenig Salmiak Chloräthyl, Ameisensäureäther und das salzsaure Salz des Formodiamins oder Formimidoamids

$$HC\begin{matrix}NH\\-NH_2\end{matrix}$$

entstehen. Wir haben trotzdem die Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Blausäure und Weingeist untersucht, weil wir hoffen durften, unter den veränderten Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, das Salz des Imidoäthers der Ameisensäure

$$HC\begin{matrix}NH\\-OC_2H_5\end{matrix},$$

als dessen Zersetzungsprodukt das eben erwähnte Imidoamid betrachtet werden darf, zu gewinnen. Es zeigte sich jedoch bald, dass bei der Blausäure die Reaction in viel verwickelterer Weise erfolgt.

Leitet man in eine gut gekühlte Auflösung absoluter Blausäure in absolutem Weingeist Salzsäuregas, so wird dasselbe anfangs ohne auffallende Erscheinung absorbirt. Nach einiger Zeit jedoch tritt plötzlich eine heftige Detonation ein, womit unter starker Wärmeentwicke-

[1]) Comptes rendus 65; 472.

lung eine reichliche Salmiakausscheidung und theilweises Herausschleudern der Flüssigkeit verbunden ist. Von nun ab wiederholen sich bei fortdauerndem Einleiten von Salzsäuregas in ganz kurzen Intervallen diese Detonationen, die wir bis jetzt nicht haben vermeiden können, trotzdem wir, wenn wir Salzsäure in blausäurehaltigen Weingeist leiteten, den Weingeist in grossem Ueberschusse anwendeten, dann auch in salzsäurehaltigen Weingeist Blausäuredampf leiteten, oder endlich den Weingeist mit Isobutylalkohol vertauschten. Wir haben deshalb schliesslich so lange Salzsäure in blausäurehaltigen Alkohol geleitet, bis die Masse vom ausgeschiedenen Salmiak dick geworden war.

Der flüssig gebliebene Theil wurde vom Salmiak abgesogen, die zuweilen vorhandene freie Blausäure durch Schütteln mit Quecksilberoxyd entfernt und das Filtrat destillirt. Es begann schon bei etwa 25° zu sieden und es konnte mit Leichtigkeit in den niedrigst siedenden Fractionen Chloräthyl (durch Ueberführen in ein in Alkohol leicht lösliches Aminsalz), in der zwischen 50—60° siedenden Fraction Ameisensäureäther (durch die Reactionen der Ameisensäure nach dem Verseifen mit Natronlauge) constatirt werden. Die Entstehung beider, auch von Gautier bei derselben Reaction nachgewiesenen Verbindungen ist leicht verständlich.

Nachdem dann bei 78—80° der überschüssige Weingeist abdestillirt war, siedete der grösste Theil der noch vorhandenen Flüssigkeit zwischen 190—200° und es gelang nach wenigen Fractionen ein constant bei 195—196° siedendes Produkt abzuscheiden, dessen Erkennung uns anfänglich viele Schwierigkeiten bereitete, weil es trotz seines constanten Siedepunktes nicht rein erhalten werden konnte. Es enthielt etwas Stickstoff, jedoch so wenig, dass seine Zusammensetzung sehr complicirt sein musste, und ausserdem aus den zahlreichen Analysen durchaus keine Formel berechnet werden konnte, falls der Stickstoff ein wesentlicher Bestandtheil desselben war. Endlich gelang es uns, diese hochsiedende Flüssigkeit fast rein zu erhalten, d. h. mit so geringem Stickstoffgehalt, dass aus 0.3 g nur 2.5 ccm N gefunden wurden. In der Analyse gaben

0.3129 g Substanz 0.2664 g H_2O und 0.6213 g CO_2
0.2863 g Substanz 0.2404 g H_2O und 0.5708 g CO_2.

Aus den gefundenen Zahlen würde sich, wenn der geringe Stickstoffgehalt als unwesentlich ausser Rechnung bliebe als einfachste Formel $x\,C_2H_4O$ ergeben:

	Theorie	Versuch	
C	54.54 pCt.	54.15 pCt.	54.37 pCt.
H	9.09 -	9.46 -	9.33 -

Die Flüssigkeit selbst besitzt einen an Acetal erinnernden angenehmen Geruch, ist leichter als Wasser und darin unlöslich, siedet

ganz constant zwischen 195—196°. Es war selbstverständlich, dass die Molekulargrösse der Substanz ein Vielfaches der oben erwähnten Formel sein musste.

Da erhielten wir Aufschluss über diesen eigenthümlichen Körper, als wir bei einer Operation, bei welcher das rohe Reactionsprodukt mehrere Tage stehen geblieben war, statt des Oeles nach dem Abdestilliren des Weingeistes einen in grossen Blättern krystallisirenden Körper erhielten.

Der krystallisirte Rückstand, der sich leicht löslich in Alkohol und Aether erwies, wurde aus Aether umkrystallisirt und analysirt.

I. 0.2990 g Substanz gaben 0.2390 g H_2O und 0.5339 g CO_2
II. 0.2432 g - - 0.2047 g H_2O und 0.4391 g CO_2
III. 0.3081 g - - 25.4 ccm N bei 10° und 759 mm Bar.
IV. 0.2937 g - - 25.4 ccm N bei 12° und 757 mm Bar.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung der Verbindung zu $C_6H_{13}NO_3$:

	Theorie	Versuch	
C	48.98 pCt.	48.70 pCt.	49.24 pCt.
H	8.84 -	8.88 -	9.35 -
N	9.52 -	9.86 -	10.22 -

Die Krystalle schmelzen bei 81—82°, sind für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar, jedoch leicht flüchtig mit anderen hochsiedenden Substanzen. Es lag auf der Hand, dass die bei 195—196° siedende Flüssigkeit mit dieser Verbindung verunreinigt war.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf absolut alkoholische Blausäure schien die feste Verbindung vornehmlich dann zu entstehen, wenn das Reactionsprodukt längere Zeit sich selbst überlassen blieb und wenn dasselbe mit Quecksilberoxyd behandelt worden war. Wir erfahren jedoch bald, dass dieselbe mit Leichtigkeit aus der bei 195—196° siedenden Flüssigkeit durch Digestion mit Ammoniak gewonnen werden konnte und die Analysen II und IV sind aus einer mit Ammoniak aus dem Oele gewonnenen Substanz ausgeführt worden.

Dieser leichte Uebergang der Verbindung xC_2H_4O in $C_6H_{13}NO_3$ fand seine einfachste Erklärung in der Annahme, die flüssige Verbindung sei der Aether und die feste das Amid einer Säure, so dass der flüssigen Verbindung die Formel $C_8H_{16}O_4$ zukäme:

$$C_8H_{16}O_4 + NH_3 = C_6H_{13}NO_3 + C_2H_6O.$$

Die Säure selbst würde die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$ besitzen und es handelte sich darum, dieselbe oder ihre Salze darzustellen.

Der Aether wurde deshalb mit alkoholischer Kalilauge verseift, das überschüssige Kali durch Kohlensäure entfernt und die neutrale

Lösung eingedampft. Es blieb eine farblose, zähe Masse zurück, die über Schwefelsäure selbst nach mehreren Wochen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. An der Luft ist das Kaliumsalz äusserst leicht zerfliesslich und es wurde deshalb in das Silbersalz verwandelt. In concentrirter wässeriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, entstand ein sehr voluminöser, aus sehr feinen, mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist, jedoch beim Kochen mit Wasser sich fast vollständig zersetzt, ebenso äusserst lichtempfindlich ist. Wir haben daher bei der Analyse dieses Salzes keine sehr scharfen Zahlen erhalten können, haben jedoch in dem unten zu erwähnenden aus Isobutylalkohol erhaltenen Salze eine Bestätigung dafür gefunden, dass die Säure die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$ besitzt und einbasisch ist.

I. 0.4444 g Substanz gaben 0.1765 g H_2O und 0.4444 g CO_2

II. 0.1788 g Substanz gaben 0.0768 g Ag.

	Theorie	Versuch
C_6	28.23 pCt.	27.27 pCt.
H_{11}	4.31 -	4.41 -
Ag	42.35 -	42.96 -

Dieses Silbersalz $C_6H_{11}AgO_4$ krystallisirt aus warmer (nicht heisser) wässeriger Lösung in büschelförmigen, feinen Nadeln, es findet jedoch stets eine so bedeutende Zersetzung des Salzes statt, dass die erwähnte Analyse mit nicht umkrystallisirtem, nur wenig ausgewaschenen Salze ausgeführt werden musste.

Es war somit nachgewiesen, dass die bei 195° siedende Flüssigkeit der Aethyläther $C_6H_{11}O_3(OC_2H_5)$ und der bei 81° schmelzende Körper das Amid $C_6H_{11}O_3NH_2$ der eben besprochenen Säure $C_6H_{12}O_4$ sei. Aufschluss über die Natur der Säure gab die parallele Untersuchung der Einwirkung von Salzsäure und Blausäure auf Isobutylalkohol.

Leitet man Salzsäuregas in eine Lösung von Blausäure in Isobutylalkohol, so finden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt, wie bei gewöhnlichem Alkohol. Wir haben das Rohprodukt hierbei direct mit Wasser behandelt, um den ausgeschiedenen Salmiak zu lösen, und das sich auf der Oberfläche abscheidende Oel fractionirt. Wir erhielten zunächst eine bei 216—218° siedende Flüssigkeit, welche in der Analyse 62 pCt. C, 11.17 pCt. H oder 5.34 pCt. N gab. Da aus diesen Zahlen keine Formel berechnet werden konnte, wurde die Substanz mit Salzsäuregas gesättigt 24 Stunden lang stehen gelassen. Während dieser Zeit schied sich reichlich Salmiak aus und etwa die Hälfte der Flüssigkeit siedete ziemlich niedrig (Chlorbutyl), während der Siedepunkt der anderen Hälfte auf 250—252° erhöht war. Gleichwohl war auch jetzt die Substanz nicht rein, in drei Analysen gab sie 63.14, 63.77 und 64.06 pCt. C, 11.12, 11.03 und 10.70 pCt. H.

Die Stickstoffbestimmung ging verloren und wir haben sie später, als wir die die Natur der Verbindung erkannt hatten, nicht wiederholt. Wird auch hierbei der Stickstoffgehalt unberücksichtigt gelassen, so liesse sich daraus für die Flüssigkeit die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ oder $C_{14}H_{28}O_4$ berechnen, nach welcher in derselben 64.61 pCt. C und 10.77 pCt. H enthalten sein mussten. Mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit bei 100° digerirt, liess dieselbe nach Verjagung des Ammoniaks deutlich den Geruch nach Isobutylalkohol wahrnehmen. Auf dem Wasserbade abgedampft, dann in Aether gelöst und wieder verdampft, blieb die neu entstandene Verbindung als eine in der Kälte zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrende Substanz zurück, die zwischen 42 — 45° schmolz und in der Analyse folgende Zahlen lieferte.

0.5360 g Substanz gaben 1.1605 g CO_2 und 0.4990 g H_2O

0.6037 g Substanz gaben 39.3 ccm N bei 19° und 763.5 mm Bar.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung der Verbindung zu $C_{10}H_{21}NO_3$:

	Theorie	Versuch
C	59.11 pCt.	59.05 pCt.
H	10.34 -	10.35 -
N	6.90 -	7.50 -

Sie ist demnach aus dem bei 250—252° siedenden Oele nach folgender Reaction entstanden:

$$C_{14}H_{28}O_4 + NH_3 = C_{10}H_{21}NO_3 + C_4H_{10}O.$$

Ferner wurde das bei 250° siedende Oel mit concentrirter, wässriger Kalilauge durch Digestion bei 100° im geschlossenen Rohre verseift. Dabei entstand ein Kaliumsalz, welches vollkommen neutral reagirend als ölige Schicht sich auf der überschüssigen Kalilauge abgelagert hatte. Es wurde abgehoben, durch Abdampfen von dem leicht durch den Geruch erkennbaren Isobutylalkohol befreit und im Trockenraume erkalten gelassen. Es krystallisirte hier zu einer warzenförmigen Masse, die an der Luft äusserst schnell zerfloss. Es wurde deshalb in das Silbersalz übergeführt, welches, weit beständiger als das oben besprochene Silbersalz, leicht umkrystallisirt werden konnte. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser ziemlich löslich, ohne dass es beim Kochen mit Wasser erhebliche Zersetzung erleidet. Aus kochender Lösung krystallisirt es in sehr voluminösen, aus kleinen, verfilzten Nädelchen bestehenden Flocken. Es ist auch nicht sehr lichtempfindlich.

Bei der Analyse gab es folgende Zahlen: 0.2110 g Subst. gaben 0.1220 g H_2O und 0.3010 g CO_2; 0.1884 g Subst. gaben 0.0654 g Ag.

	Theorie	Versuch
C	38.59 pCt.	38.91 pCt.
H	6.11 -	6.42 -
Ag	34.73 -	34.71 -

Das Silbersalz hat demnach die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}AgO_4$.

Vergleichen wir jetzt die aus Aethyl- und aus Butylalkohol gewonnenen Resultate mit einander, so finden wir die Zusammensetzung

	aus Aethylalkohol	aus Butylalkohol
des Aethers	$= C_8H_{16}O_4$	$C_{14}H_{28}O_4$
des Amids	$= C_6H_{13}NO_3$	$C_{10}H_{21}NO_3$
der Säure	$= C_6H_{12}O_4$	$C_{10}H_{20}O_4$

Die beiden Säuren unterscheiden sich demnach durch C_4H_8, d. h. während in der ersteren zwei Aethylgruppen vorhanden sind, befinden sich in der letzteren zwei Isobutylgruppen. Beide Säuren sind einbasisch, besitzen also nur ein Carboxyl und es liegt auf der Hand, dass die Bildung derselben, wenn wir die Aether- oder Amidbildung als unwesentlich ausser Rechnung lassen, nach folgenden Gleichungen stattgefunden haben muss:

$$2HCN + 2C_2H_6O + 2H_2O = C_6H_{12}O_4 + 2NH_3$$
$$2HCN + 2C_4H_{10}O + 2H_2O = C_{10}H_{20}O_4 + 2NH_3.$$

Den einfachsten Ausdruck für beide Säuren geben die Formeln

$$\begin{array}{c} CH(OC_2H_5)_2 \\ \vdots \\ COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH(OC_4H_9)_2 \\ \vdots \\ COOH, \end{array}$$

es wäre somit die eine die Diäthylglyoxylsäure, die andere die Diisobutylglyoxylsäure.

Das Natriumsalz der Diäthylglyoxylsäure ist bereits von Geuther und Fischer 1864[1]) durch Erhitzen von C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat dargestellt worden. Die Entdecker beschreiben das Natriumsalz als ein leicht zerfliessliches, schwierig krystallisirendes Salz, welches mit keinem Metallsalz Niederschläge hervorbringt. Wie oben bemerkt, ist auch das Kaliumsalz kaum zum Krystallisiren zu bringen und das Silbersalz nur in concentrirter Lösung als Niederschlag zu erhalten.

Der etwas auffallende Uebergang der Blausäure in ein Derivat der Dicarbonreihe ist ebenfalls bereits anderweitig nachgewiesen. Bekanntlich hat Hr. Lange[2]) gezeigt, dass in alkalischer Lösung die Blausäure neben Azulmsäure den sogenannten Tricyanwasserstoff bildet, welcher nach Wippermann[3]) durch Basen oder Säuren in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak sich zersetzt.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, weder die Bildung des Formimidoäthers, noch die Bildung des von Gautier nachgewiesenen Formimidoamids $CH\begin{array}{l}{:}NH \\ {:}NH_2\end{array}$ zu constatiren.

---

[1]) Jenaische Zeitschr. 1, 47.
[2]) Diese Berichte VI, 99.
[3]) Ebendaselbst VII, 767.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Cyan.

Die Einwirkung von Cyan auf salzsäurehaltigen Alkohol ist bereits von Hrn. Volhard [1]) im Jahre 1871 studirt worden. Hr. Volhard hat in der Meinung, dass man durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Cyan Diäthyloxamid erhalten müsse, weil wässerige Salzsäure nach Schmitt und Glutz [2]) das Cyan in Oxamid überführe, Cyangas in eine Lösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol geleitet und hat hierbei Salmiak, Oxaläther, Ameisensäureäther und Chloräthyl nachweisen können. Da er jedoch in der Weise, wie er bei der Untersuchung der Produkte verfahren ist, etwa vorhandenes Salz des Imidoäthers zersetzt haben musste, schien eine Wiederholung des Versuches geboten.

Wir haben in mit Salzsäure nicht völlig gesättigten absoluten Weingeist Cyangas unter Abkühlung geleitet und dabei dieselben Erscheinungen beobachtet wie Volhard. Nach kürzester Zeit schon trübt sich der Weingeist, während das Cyan mit Begierde absorbirt wird, und es scheidet sich ein feiner, rein weisser Niederschlag aus. Wir wählten die Verhältnisse so, dass wir auf die aus dem Cyanquecksilber zu erwartende Menge Cyan mehr als 2 Mol. HCl anwandten.

Die noch saure alkoholische Lösung wurde gleich nach Beendigung des Versuches vom Niederschlage abgesaugt. Sie liess nach einigen Tagen noch etwas von diesem Niederschlage sich abscheiden, zugleich entstanden jedoch glasglänzende, schon unter der Lupe leicht erkennbare Salmiakkrystalle, ganz verschieden von dem pulverigen Niederschlag, der sich am Boden sammelte.

Die alkoholische Lösung wurde erst aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei zwischen 40—75° eine geringere Quantität überging, die sich unschwer als Chloräthyl und Ameisenäther nachweisen liess. Wir haben diese von Volhard genauer studirte Fraction nicht näher untersucht. Der Rückstand (nach Verjagung des Weingeistes aus dem Wasserbade) krystallisirte nach einiger Zeit in breiten, durchsichtigen, bei 43—44° schmelzenden Blättern und erwies sich in der Analyse als Urethan $CO\begin{smallmatrix}NH_2\\O\end{smallmatrix}C_2H_5$.

0.2486 g Substanz gaben 0.1826 g H_2O und 0.3695 g CO_2.

0.3516 g Substanz gaben bei 9° C. und 756 mm Druck 45.8 ccm N.

	Berechnet	Gefunden
C_3	40.45 pCt.	40.53 pCt.
H_7	7.86 -	8.16 -
N	15.73 -	15.58 -

Der durch das Cyan in der alkoholischen Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag gab, wenn er in noch weingeistig feuchtem Zustande

[1]) Volhard, Ann. 158, 118.
[2]) Diese Berichte I, 66,

mit wenig Wasser übergossen wurde, ein Oel (Oxalsäureäther), mit wässerigem Ammoniak einen weissen Niederschlag (Oxamid). In fast trockenem Zustande löste er sich in Wasser auf und die Lösung zeigte mit Chlorcalcium bedeutenden Gehalt an Oxalsäure.

Dieser Niederschlag, der, wenn unsere Voraussetzung richtig war, das salzsaure Salz des Oximidoäthers enthalten musste, wurde, da er in Weingeist so gut wie unlöslich, durch Wasser zersetzbar und so auf einfachem Wege von etwa beigemengtem Salmiak und Oxamid kaum zu trennen war, nicht weiter analysirt, sondern sogleich zersetzt. Hierbei haben wir es vorgezogen, den freien Imidoäther nicht durch Ammoniak, sondern durch Kaliumhydrat zu erzeugen.

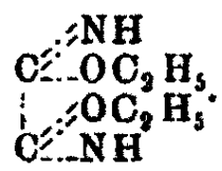
Es wurde deshalb der unter der Luftpumpe einigermaassen getrocknete Niederschlag mit absolutem Aether übergossen, gepulvertes Kaliumhydrat hinzugegeben und tüchtig durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit trat kräftige Ammoniakentwickelung ein und als beim weiteren Schütteln nicht mehr NH_3 sich entwickelte, wurde die Zersetzung als beendet betrachtet und die ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieb nach völligem Verdunsten des Aethers ein in prachtvollen, grossen Krystallen anschiessender Körper, der ursprünglich schwach gelblich gefärbt war, allmählig aber sich an der Oberfläche immer dunkler färbte. Zur Analyse wurden möglichst mittlere Stückchen, die sich wenig gefärbt zeigten, verwendet.

0.3039 g	Substanz	gaben	0.2362 g	H_2O	und	0.5539 g	CO_2.	
0.2954 g	-	-	0.2252 g	-	-	0.5481 g	-	
0.2119 g	-	-	bei 9.7°	und	764 mm	Druck	41.2 ccm	N.
0.2174 g	-	-	- 9°	-	763 -	-	40.2 -	-

Daraus berechnet sich als wahrscheinlich die Formel $C_6H_{12}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C_6	50.00 pCt.	49.78	50.60 pCt.
H_{12}	8.33 -	8.90	8.47 -
N_2	19.44 -	23.40	22.33 -

Es wäre demnach diese Verbindung der gesuchte Imidoäther des Cyans, mit der Formel



Der Imidoäther krystallisirt in langen, dicken, eigentlich farblosen Prismen, die bei ca. 25° schmelzen und, wie es scheint, ohne erhebliche Zersetzung bei ca. 170° sieden. Bei ihrer Darstellung aus dem Salze wird jedoch höchst wahrscheinlich ein grosser Theil zersetzt, so dass die Ausbeute an freier Base viel zu wünschen übrig lässt. Vielleicht gelingt es uns später, diesen interessanten Körper in grösserer Menge darzustellen, damit wir seine Umsetzungen studiren können.

Es erübrigt jetzt noch die Entstehung des Urethans zu erklären. Nach unseren Erfahrungen geht die Hauptreaction beim Zusammentreffen von Cyan, Alkohol und Salzsäure in der Richtung vor sich, dass ein Additionsprodukt aller drei Agentien entsteht:

$$C_2N_2 + 2C_2H_6O + 2HCl = C_6H_{12}N_2O_2 . 2HCl.$$

Nebenher verläuft jedoch vielleicht in geringerem Maasse eine zweite Reaction, bei welcher für einen Augenblick das Cyan durch die Salzsäure in Chlorcyan und Blausäure zerlegt wird:

$$CN.CN + HCl = CNH + ClCN,$$

von denen die Blausäure mit dem Alkohol und der Salzsäure sich zu Salmiak und Ameisensäureäther (von Volhard nachgewiesen) sich umsetzt, das Chlorcyan mit dem Alkohol Urethan bildet:

$$CNCl + C_2H_5OH + H_2O = CO(OC_2H_5)NH_2 + HCl.$$

Das Wasser wird durch die Wirkung der Salzsäure auf den Alkohol (es entsteht ja Chloräthyl) in genügendem Maasse gebildet.

Mehr Wahrscheinlichkeit freilich bietet der Zerfall des Oximidoäthers durch HCl und Wasser in Salmiak, Ameisensäureäther und Urethan:

$$C_6H_{12}N_2O_2 + 2H_2O + HCl = C_3H_7NO_2 + CHO_2(C_2H_5) + NH_4Cl.$$

Ausser mit Weingeist haben wir auch mit Isobutylalkohol Versuche angestellt und sind zu genau demselben Resultate gelangt. Beim Einleiten von Cyan in salzsäurehaltigen Isobutylalkohol entsteht ein sehr reichlicher, weisser Niederschlag, welcher vom Isobutylalkohol abfiltrirt und nach dem Trockenen mit gepulvertem Kaliumhydrat unter Aether zersetzt, eine ätherische Lösung lieferte, die nach dem Verdunsten des Aethers einen in breiten Krystallen anschiessenden Körper hinterliess, der schnell sich dunkler färbte. Dieser Oximidoisobutyläther ist noch nicht analysirt worden.

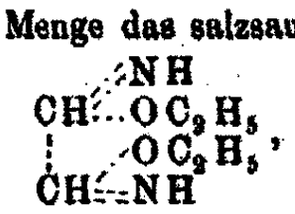
Die vom Niederschlage abfiltrirte alkoholische Lösung lieferte nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine in weissen, fettglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, welche bei 67° schmolz und in allen Eigenschaften mit dem bekannten Isobutylurethan identisch sich erwies. Zum Ueberfluss wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht, welche 12.38 pCt. N ergab, das Isobutylurethan enthält 11.97 pCt. N.

Es entstehen somit durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Blausäure:

1) Salmiak, 2) Chloräthyl, 3) Ameisensäureäther, 4) Diäthylglyoxylsäureamid, 5) Diäthylglyoxylsäureäther.

Durch die Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol und Cyan entstehen:

1) in hervorragender Menge das salzsaure Salz des Oximidoäthers



in secundärer Reaction Chloräthyl, Ameisensäureäther und Urethan.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Propionitril.

1 Mol. Propionitril wurde mit 1 Mol. Isobutylalkohol vermischt und Salzsäuregas hineingeleitet. Das Propionitril war vorher über Phosphorsäureanhydrid destillirt worden. Die mit Salzsäuregas gesättigte Flüssigkeit war ein dickes Oel, das selbst nach drei Tagen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Es wurde daher direct ohne weitere Reinigung mit alkoholischem Ammoniak zersetzt. Hierbei fiel es sofort auf, dass sich so wenig Salmiak ausschied. Das Filtrat hinterliess beim Abdampfen unter der Luftpumpe oder im Trockenschrank bei 70—80° eine in langen Prismen krystallisirende Substanz, welche an der Luft schnell zerfliesst und sich als das salzsaure Salz des Propionimidoamid oder Propionamidin $C_2H_5C\begin{smallmatrix}NH\\NH_2\end{smallmatrix}$ erwies. Es war demnach schon bei gewöhnlicher Temperatur die Gesammtmenge des Aethers durch Ammoniak in das Amid verwandelt worden.

0.2306 g Sbst. gaben 0.3066 g AgCl,
0.2387 g - - 0.1834 g H_2O und 0.2873 g CO_2,
0.1515 g - - bei 16° u. 754.5 mm Druck 32.8 ccm N.

Das salzsaure Propionimidoamid $C_2H_5C\begin{smallmatrix}NH\\NH_2\end{smallmatrix}.HCl$ enthält.

	Berechnet	Gefunden
C	33.18 pCt.	32.83 pCt.
H	8.29 -	8.53 -
N	25.81 -	25.06 -
Cl	32.72 -	32.89 -
	100.00 pCt.	99.31 pCt.

Dieses salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es bei ca. 133°, bei weiterem Erhitzen beginnt es bei 230° unter Gasentwickelung sich zu zersetzen und bei etwa 250° scheidet sich aus der bis dahin wasserklaren Flüssigkeit ein fester Körper (Salmiak) ab, während der flüssige Theil fortdauernd Gas entwickelt, wahrscheinlich Propionitril.

Wird das salzsaure Amidoamid mit concentrirter Kalilauge versetzt, so scheidet sich ein Oel an der Oberfläche aus, ohne dass merklich Ammoniakgeruch auftritt. Dieses Oel, sofort abgeschieden, mit festem Kaliumhydrat getrocknet, bleibt unter der Luftpumpe selbst

nach langer Zeit flüssig. Ist es dagegen nicht getrocknet worden, so entweicht über Schwefelsäure allmählig NH_3 und nach mehreren Wochen ist es zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt, welche sich als Propionamid erwies. Das Oel, welches wir noch nicht ganz rein erhalten haben, ist sehr schwer löslich in Aether und lässt sich daher durch Aether nicht von dem in geringer Menge jedenfalls zugleich entstandenen Propionamid trennen. Es ist aller Wahrscheinlichkeit nach das gesuchte Propionimidoamid. Es würde das erste nicht substituirte Imidoamid (Amidin) der Fettreihe sein. Wir werden es später einer eingehenderen Untersuchung unterwerfen.

Wird 1 Mol. Acetonitril mit 1 Mol. absolutem Weingeist vermischt und unter Abkühlung Salzsäure hindurchgeleitet, so beginnt schon nach mehreren Stunden die Flüssigkeit zu krystallisiren und ist nach 24 Stunden fast vollständig zu einer aus glasglänzenden, durchsichtigen Rhomboëdern bestehenden Krystallmasse erstarrt. Mit alkoholischem Ammoniak zersetzt es sich, wie es scheint, zu salzsaurem Acetimidoamid. Wir haben diese Verbindungen noch nicht weiter untersucht.

Im Anschluss an diese Mittheilung mögen die von Hrn. Paul Lohmann im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über den Imidoäther u. s. w. der β-Naphtoësäure hier einen Platz finden.

Nach dem Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von 2 Th. β-Cyannaphtalin in 1 Th. Weingeist, beginnt schon innerhalb weniger Stunden reichliche Krystallisation und nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit in einen festen Krystallkuchen umgewandelt. Diese feste Masse wurde zerrieben, mit Petroleumäther gewaschen, durch Stehen über festem Natriumhydrat von anhängender Salzsäure befreit und analysirt. Sie war der erwartete salzsaure β-Naphtimidoäthyläther

$$C_{10}H_7C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases}\cdot HCl.$$

0.2707 g Sbst. gaben 0.1655 g AgCl,
0.3145 g - - 0.1737 g H_2O und 0.7599 g CO_2,
0.5377 g - - 32.6 ccm N bei 10° und 757 mm Bar.

	Versuch	Theorie
C	66.24 pCt.	65.89 pCt.
H	5.94 -	6.13 -
N	5.94 -	7.23 -
Cl	15.07 -	15.12 -

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung erst bei 192°, allein schon vorher zersetzt sie sich ohne wahrnehmbare Erscheinung in Chloräthyl und β-Naphtoësäureamid und die Schmelztemperatur 192° ist gerade die des Amids. Die Zersetzung wurde quantitativ festge-

stellt: 0.6743 g bis zum Schmelzen erhitzt verloren 0.1850 g = 27.39 pCt., nach der Theorie:

$$C_{10}H_7C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}.HCl = C_{10}H_7CONH_2 + C_2H_5Cl$$

sollte der Verlust (C_2H_5Cl) 27.28 pCt. betragen.

Naphtimidoäthyläther. Die Ueberführung des salzsauren Salzes in den freien Imidoäther geschah mittelst wässerigen Ammoniaks. Das Salz wurde mit überschüssigem Ammoniak längere Zeit geschüttelt. Hierbei schied sich am Boden des Gefässes ein dickes Oel ab, welches mit Aether ausgeschüttelt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, da es anfänglich ölförmig blieb, direct analysirt wurde.

0.2016 g Sbst. gaben 0.1170 g H_2O und 0.5789 g CO_2.
0.2524 g - - 14.6 ccm N bei 17° und 767 mm Bar.

	Theorie	Versuch
C	78.39 pCt.	78.31 pCt.
H	6.53 -	6.44 -
N	7.07 -	6.77 - .

Der Naphtimidoäther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, färbt bei Licht- und Luftzutritt sich dunkler und beginnt erst nach monatelangem Stehen zu krystallisiren.

Salzsaures β-Naphtimidoamid $C_{10}H_7C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}.HCl$.

Digerirt man den salzsauren Naphtimidoäther mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit bei 50—60°, so verschwindet die anfängliche reichliche Salmiakausscheidung immer mehr und man erhält nach dem Abfiltriren und Abdampfen das Salz des Imidoamids in perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, die leicht in Wasser und Weingeist löslich sind, bei 224—226° schmelzen und bei Licht- und Luftzutritt sich schnell roth färben.

Seine Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2.HCl$ wurde durch folgende Analyse festgestellt:

0.1457 g Sbst. gaben 0.1006 g AgCl,
0.2568 g - - 0.5923 g CO_2 und 0.1297 g H_2O
0.3342 g - - 39 ccm N bei 17° und 755 mm Bar.

	Theorie	Versuch
C	63.92 pCt.	62.90 pCt.
H	5.33 -	5.22 -
N	13.55 -	13.45 -
Cl	17.19 -	17.07 - .

Aus diesem Salz lässt sich das freie Imidoamid mit Leichtigkeit durch Schütteln mit wässeriger Natronlauge darstellen. Die freie Base scheidet sich ölförmig ab und krystallisirt im Vacuum zu einer weissen, warzenförmigen Masse, die am Licht sich schnell etwas färbt.

Salzsaurer β-Naphtimidoisobutyläther

$$C_{10}H_7C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix}.HCl.$$

Diese Verbindung wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von β-Cyannaphtalin in Isobutylalkohol erhalten und die nach 24 Stunden entstandene Krystallmasse wie oben angegeben gereinigt.

0.2625 g Sbst. gaben 0.1683 g H_2O und 0.6537 g CO_2,
5.2076 g - - 0.1147 g AgCl.

	Theorie	Versuch
C	68.31 pCt.	67.91 pCt.
H	6.83 -	7.12 -
Cl	13.47 -	13.66 - .

Beim Erhitzen erweicht das Salz bei ca. 140° unter heftiger Gasentwickelung, die bei 160° beendet ist, und bei 192° schmilzt der Rückstand, der wiederum nichts anderes als β-Naphtamid ist. 0.6356 g verloren beim Erhitzen bis zum völligen Schmelzen 0.2248 g gleich 35.37 pCt. der Theorie nach:

$$C_{10}H_7C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix} . HCl = C_{10}H_7CONH_2 + C_4H_9Cl$$

sollte der Verlust (C_4H_9Cl) 35.19 pCt. betragen.

Der freie β-Naphtimidobutyläther wurde mit wässerigem Ammoniak wie der Aethyläther dargestellt und krystallisirte aus seiner ätherischen Lösung in langen weissen Nadeln, welche bei 38° schmolzen und an Licht und Luft sich dunkler färbten.

0.2256 g Sbst. gaben 0.1623 g H_2O und 0.6556 g CO_2.

	Theorie	Versuch
C	79.29 pCt.	79.25 pCt.
H	7.48 -	7.99 - .

Mit Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, wird er in derselben Weise verändert, wie dies von Benzimidoäther (Ber. XI, S. 9) nachgewiesen worden ist. Es wird die Alkylgruppe durch die Acetylgruppe ersetzt und das β-Naphtimidoacetat $C_{10}H_7C\begin{matrix}NH\\OC_2H_3O\end{matrix}$ erzeugt. Das Reactionsprodukt wurde mit etwas Weingeist versetzt und im Vacuum verdunstet. Die zurückbleibende öldurchtränkte Krystallmasse wurde mit wässeriger Salzsäure geschüttelt (um unzersetzten Aether zu entfernen) und die erhaltene gelblich weisse Masse aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich das Imidoacetat in seideglänzenden, weissen, bei 150—152° schmelzenden Nadeln ab. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung bestätigt.

0.2437 g Sbst. gaben 0.1214 g H_2O und 0.6563 g CO_2.

	Theorie	Versuch
C	73.23 pCt.	73.44 pCt.
H	5.15 -	5.53 - .

Versuche mit α-Cyannaphtalin sind augenblicklich im Gange.

Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.

381. A. Pinner und Fr. Klein: Beiträge zur Kenntniss des Butylchloralcyanhydrats.

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

Bereits vor längerer Zeit haben wir mit dem Butylchloralcyanhydrat und einigen seiner Derivate eine Anzahl von Versuchen angestellt, welche wir in den folgenden Seiten kurz mittheilen wollen.

Das Butylchloralcyanhydrat, dessen Darstellung früher von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. C. Bischoff beschrieben worden ist, bildet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit ungleich langsamer als das Cyanhydrat des gewöhnlichen Chlorals; bei Sommertemperatur erfolgt die Vereinigung von Blausäure mit Butylchloral in einigen Wochen, beim Digeriren von Butylchloralhydrat mit wässeriger Blausäure im Wasserbade nimmt diese Vereinigung mehrere Tage in Anspruch. Das Cyanhydrat sammelt sich zum grösseren Theil als schweres Oel unter der wässerigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten nach einigen Stunden zu einer blätterigen Krystallmasse. Es ist leicht löslich in Weingeist und Aether, schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Petroleumäther, schmilzt bei 101—102°, siedet unter starker Zersetzung bei etwa 230°, sublimirt jedoch im Vacuum schon unter 100°.

Einwirkung von Ammoniak. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut alkoholische Lösung des Cyanhydrats scheidet sich reichlich Salmiak aus, dessen Menge bei einem Versuch bestimmt wurde. Hierbei ergab sich, dass 2 Mol. NH_4Cl auf jedes Molekül angewandten Cyanhydrats entstanden waren. Die vom Salmiak abfiltrirte alkoholische Lösung, welche in hohem Maasse den Geruch des Cyanammoniums besass, schied nach einiger Zeit farblose, durchsichtige, rhombische Krystallblättchen aus, die sich in der Analyse als Monochlorcrotonamid $C_4H_4ClONH_2$, identisch mit dem von Sarnow dargestellten Chlorcrotonamid, erwiesen.

1) 0.2139 g Substanz gaben 0.1046 g H_2O und 0.3137 g CO_2.
2) 0.2591 g - - 26.9 ccm N bei 14.7° und 761.5 mm Bar.
3) 0.1937 g - - 0.2327 g AgCl.

	Theorie	Versuch
C	40.17 pCt.	40.00 pCt.
H	5.02 -	5.43 -
Cl	29.71 -	29.72 -
N	11.71 -	12.23 -

Das Monochlorcrotonamid schmilzt bei 112° (Hr. Sarnow giebt den Schmelzpunkt zu 107° an), beginnt jedoch schon bei ca. 78° zu sublimiren.

Wie das Ammoniak wirkt auch das Ammoniumcarbonat. Erwärmt man in einem starkwandigen Reagensglase das Gemenge von trocke-

nem Cyanhydrat mit dem Carbonat gelinde im Schwefelsäurebade, bis keine Blausäure mehr entweicht, und zieht den Rückstand mit Aether aus, so erhält man das Chlorcrotonamid frei von harzigen Nebenprodukten in vorzüglicher Ausbeute.

Die Entstehung von Monochlorcrotonamid aus Butylchloralcyanhydrat ist leicht verständlich, nachdem Wallach [1]) nachgewiesen, dass Butylchloral bei Gegenwart von Blausäure durch Kali in monochlorcrotonsaures Kali umgewandelt wird, und nachdem andererseits von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Fr. Fuchs [2]) gewöhnliches Chloralcyanhydrat durch Ammoniak in Dichloracetamid übergeführt worden ist. Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_4H_5Cl_3(OH).CN + 4NH_3 = C_4H_5ClONH_2 + 2NH_4Cl + NH_4CN.$$

Die Einwirkung von Anilin auf Butylchloralcyanhydrat lieferte kein krystallisirbares Produkt [3]).

Einwirkung von Harnstoff. Erwärmt man Butylchloralcyanhydrat mit überschüssigem Harnstoff im Schwefelsäurebade, so tritt bei 60° eine theilweise Verflüssigung der Masse ein, und bei 105° beginnt Blausäure zu entweichen. Die Masse wurde deshalb unter stetem Umrühren zwischen 105—110° erhalten, jedoch hörte, da sie immer steifer und härter wurde, die Blausäureentwickelung bald auf. (Bei höherer Temperatur trat tiefgreifende Zersetzung ein.) Das Reactionsprodukt wurde deshalb mit Weingeist angerührt, der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Salmiak befreit und der unlösliche Theil untersucht. Er schmilzt unter Zersetzung und fast völliger Verflüchtigung bei 216° und besitzt die Zusammensetzung des Monochlorcrotonylharnstoffs

$$CO\begin{matrix}\cdots NH_2\\ \cdots NH\end{matrix}.C_4H_5ClO.$$

1) 0.1619 g Subst. gaben 0.0645 g H_2O und 0.2165 g CO_2.
2) 0.1428 g - - 21 ccm N bei 11° und 756.6 mm Bar.

	Theorie	Versuch
C	36.92 pCt.	36.47 pCt.
H	4.31 -	4.4 -
N	17.22 -	17.53 -

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist sehr gering. Eigenthümlich ist es, dass beim Butylchloralcyanhydrat die Reaction wesentlich anders verläuft als beim gewöhnlichen Chloralcyanhydrat. Auf Letzteres wirkt Harnstoff (vergl. Ber. X, 1069) in der Weise ein, dass ein CO

[1]) Diese Berichte VI, 114. [2]) Ebendaselbst X, 1065.

[3]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Fehler verbessern, der in der oben citirten Abhandlung von Hrn. Fuchs und mir begangen worden ist. Das dort S. 1064 beschriebene Monochloracetanilid zeigte sich in der That, wie Hr. Wallach bereits vermuthet hat, als Gemenge von Acetanilid und Dichloracetanilid und konnte durch häufigeres Umkrystallisiren aus heissem Wasser in seine beiden Bestandtheile zerlegt werden. P.

in C(NH) umgewandelt wird, während hier lediglich das Butylchloral durch das aus dem Harnstoff stammende Ammoniak in ein Monochlorcrotonsäurederivat umgewandelt wird und mit dem noch unzersetzten Harnstoff eine einfache Verbindung liefert [1]).

Einwirkung von Acetylchlorid. Das Butylchloralcyanhydrat liefert beim Digeriren mit Acetylchlorid eine nicht sehr charakteristische Acetylverbindung. Dieselbe ist ein gelbliches Oel, das zwischen 240—252° unter einiger Zersetzung siedet und durch Fractionirung sich nicht völlig rein erhalten lässt. Seine Zusammensetzung ist $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O).CN$:

1) 0.2209 g Substanz gaben 0.0733 g H_2O und 0.2826 g CO_2.
2) 0.3300 g - - 0.5683 g AgCl.
3) 0.4420 g - - 0.7649 g AgCl.

	Theorie	Versuch	
C	34.36 pCt.	34.89 pCt.	— pCt.
H	3.27 -	3.68 -	— -
Cl	43.54 -	42.6 -	42.8 -

Einwirkung conc. Schwefelsäure. Trägt man Butylchloralcyanhydrat in die etwa fünffache Menge conc. Schwefelsäure ein, so löst es sich langsam unter schwacher Erwärmung auf und zeigt nach einigen Tagen keine Cyanreaction mehr. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der, aus Benzol oder Petroleumäther umkrystallisirt, sich in der Analyse als das Amid der Trichloroxyvaleriansäure oder Trichlorvalerolactinsäure $C_4H_5Cl_3(OH).CONH_2$ erwies.

1) 0.3118 g Subst. gaben 0.1112 g H_2O und 0.3107 g CO_2.
2) 0.2864 g - - 16.1 ccm N bei 18° und 763 mm Bar.
3) 0.2221 g - - 0.4304 g AgCl.
4) 0.5052 g - - 0.9859 g AgCl.

	Theorie	Versuch	
C	27.21 pCt.	27.17 pCt.	— pCt.
H	3.63 -	3.96 -	— -
Cl	48.30 -	47.94 -	48.28 -
N	6.35 -	6.52 -	— -

[1]) In der citirten Abhandlung ist dem durch Einwirkung von Harnstoff auf Chloralcyanhydrat entstehenden Körper $C_3H_5Cl_3N_2O$ die Constitution

$$C(NH)\begin{cases}NH_2\\NH.CO.CHCl_2\end{cases}$$

beigelegt worden. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass er auch die Constitution

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH.C(NH).CHCl_2\end{cases}$$

besitzen kann, und letztere Formel gewinnt sogar in Hinblick auf die weiter unten zu beschreibenden Imidokörper an Wahrscheinlichkeit. In jedem Fall bedarf diese interessante Verbindung noch einer eingehenderen Untersuchung. P.

Das Trichloroxyvaleriansäureamid ist leicht in Weingeist und Aether, schwer in Wasser und Benzol löslich und schmilzt bei 119°. Wird seine weingeistige oder alkoholische Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, so fällt das salzsaure Salz des Amids nieder, welches jedoch schon innerhalb 24 Stunden seine Salzsäure verliert.

Dasselbe Amid erhält man, wenn man das Acetylbutylchloralcyanid statt des Cyanhydrats anwendet. Es zeigte jedoch den auffallenden Unterschied, dass es selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 96° schmolz, so dass hier eine physikalische Isomerie vorzuliegen scheint.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung von Butylchloralcyanhydrat entstehen nach längerer Zeit schöne Krystalle, welche ein Gemenge von etwas Trichloroxyvaleramid mit Trichloroxyvalerimidoäther sind. Diese Reaction, welche die Entdeckung der Imidoäther herbeigeführt hat, wurde beim Butylchloralcyanhydrat nicht weiter verfolgt.

Butylchloralhydrat und Ammoniumacetat. Durch Einwirkung von Ammoniumacetat auf gewöhnliches Chloralhydrat hat Hr. Fuchs mit dem einen von uns Trichloräthylidenimid $CCl_3 . CH NH$ dargestellt. Ganz analog verhält sich Butylchloralhydrat. Wird dasselbe mit überschüssigem trockenen Ammoniumacetat bei mässiger Temperatur eine Stunde lang digerirt und das Reactionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine Krystallkruste auf dem Boden des Gefässes ab, die leicht in heissem Wasser, in Weingeist, in Aether und in heissem Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol löslich ist. Aus heissem Benzol umkrystallisirt, lieferte die Verbindung Zahlen, die ziemlich gut auf das erwartete Trichlorbutylidenimid $C_4H_5Cl_3NH$ stimmen:

1) 0.3090 g Subst. gaben 0.1052 g H_2O und 0.3054 g CO_2.
2) 0.1834 g - - 0.4600 g AgCl.
3) 0.3789 g - - 24.5 ccm N bei 21° und 760.4 mm Bar.

	Theorie	Versuch
C	27.51 pCt.	26.95 pCt.
H	3.44 -	3.71 -
N	8.02 -	7.36 -
Cl	61.03 -	62.07 -

Das Trichlorbutylidenimid zersetzt sich im Sonnenlicht, ein Theil desselben verflüchtigt sich dabei, während es den Geruch nach Butylchloral annimmt. Im Dunkeln verflüchtigt es sich nicht und bleibt völlig unzersetzt. Es schmilzt bei 164—165° zur klaren Flüssigkeit, die bei etwa 170° trübe wird und bei etwa 192° sich schnell unter Hinterlassung einer sehr voluminösen Kohle zersetzt.

Mit essigsaurem Anilin wurde aus Butylchloralhydrat kein analysirbares Produkt gewonnen.

Trichloroxyvaleriansäure, Trichlorvalerolactinsäure $C_5H_7Cl_3O_3$.

Die aus den Butylchloralcyanhydrat durch Digeriren mit sehr starker Salzsäure zu erhaltende Trichloroxyvaleriansäure ist schon von Pinner und Bischoff ziemlich hinreichend beschrieben worden. Sie ist leicht in Weingeist und Aether, schwer in Benzol löslich, und daraus durch Petroleumäther fällbar, löst sich auch in heissem Wasser ziemlich reichlich auf und wird durch Kochen mit Wasser langsam unter Salzsäureabspaltung zersetzt. Sie schmilzt bei 140°.

Ihr Natriumsalz $C_5H_6Cl_3O_3Na + H_2O$ bildet weisse Krystallkrusten, die bei 100° ihr Krystallwassser verlieren.

Das Bleisalz wird, auf Zusatz von Bleiessig zu verdünnter, wässeriger Säurelösung als amorpher, pulveriger Niederschlag erhalten.

Das Ammoniumsalz bildet kleine, körnige Krystalle.

Die Acetylverbindung $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O).CO_2H$, durch Digeriren der Säure mit Essigsäureanhydrid und Eingiessen des Reactionsprodukts in kaltes Wasser erhalten, bildet feine, weisse Nadeln, die bei 84° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und wird durch Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung etwas zersetzt. Die Analyse zeigte, dass sie ein Hydrat ist von der Zusammensetzung $C_7H_9Cl_3O_4 + H_2O$:

1) 0.3254 g Subst. gaben 0.1157 g H_2O und 0.3558 g CO_2,
2) 0.1536 g - - 0.2353 g.

	Theorie	Versuch
C_7	29.84 pCt.	29.82 pCt.
H_{11}	3.91 -	3.91 -
Cl_3	37.83 -	37.89 -

Es verloren 0.2881 g bei 160° 0.0189 g H_2O = 6.56 pCt., (berechnet 6.39 pCt.)

In wasserfreiem Zustande bildet die Acetylverbindung einen nicht krystallisirenden Syrup, der in warmem Wasser sich langsam löst und beim Erkalten in den oben beschriebenen Nadeln (als Hydrat) sich wieder ausscheidet.

Trichloroxyvaleriansäureäthyläther $C_5H_6Cl_3O_3.C_2H_5$ durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas und Eingiessen der Masse nach 24stündigem Stehen in Wasser erhalten, scheidet sich als ein in Wasser wenig lösliches Oel aus, das sehr langsam und nur in Berührung mit einem Krystall zu zolllangen Prismen erstarrt. Der krystallisirte Aether schmilzt bei 40°.

Unter geringer Zersetzung siedet er bei 255°. Mit Wasserdämpfen ist er wenig flüchtig und aus dem Destillat scheidet er sich in fester Form aus. Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung $C_7H_{11}Cl_3O_3$.

1) 0.2420 g Subst. gaben 0.4143 g AgCl
2) 0.3769 g - - 0.1508 g H_2O und 0.4687 g CO_2
3) 0.3669 g - - 0.6339 g AgCl
4) 0.2728 g - - 0.1056 g H_2O und 0.3347 g CO_2.

	Theorie	Versuch	
C	33.66 pCt.	33.91 pCt.	33.46 pCt.
H	4.4 -	4.44 -	4.3 -
Cl	42.68 -	42.39 -	42.74 -

(Analyse 1 und 2 waren mit krystallisirtem, 3 und 4 mit flüssigem Aether ausgeführt worden).

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloroxyvaleriansäure ist von uns lange Zeit studirt worden, ohne dass es gelungen wäre, gut charakterisirte Verbindungen zu gewinnen. Es konnte nur constatirt werden, dass lediglich das Säurehydroxyl, nicht das alkoholische durch Cl ersetzt wird, denn durch Behandeln des an der Luft rauchenden Chlorids mit Wasser wurde die Trichloroxyvaleriansäure regenerirt. Ferner entsteht ein über 200° siedendes phosphorhaltiges Produkt, welches zwar krystallisirt erhalten wurde, aber seiner Unbeständigkeit wegen nicht analysirt werden konnte.

Eigenthümlich und von höherem Interesse ist die Einwirkung von Ammoniak auf den Aether der Trichloroxyvaleriansäure. Löst man den Aethyläther der Trichloroxyvaleriansäure in einem Ueberschuss von starkem alkoholischen Ammoniak auf, so setzt sich nach einigen Tagen eine Krystallkruste an den Gefässwandungen ab, die neben Salmiak eine schwer verbrennende organische Substanz enthält. Die Krystallausscheidung erfolgt um so schneller, je stärker das Ammoniak ist, ist jedoch in jedem Falle erst nach einigen Wochen beendet. Die Trennung des ausgeschiedenen organischen Körpers vom Salmiak bietet einige Schwierigkeit, da er in heissem Aether und Benzol nur sehr schwer löslich ist, in heissem Weingeist freilich sich leichter löst, jedoch, wie nach vielfachen Versuchen constatirt wurde, leicht dadurch zersetzt wird.

Der heisse Benzolauszug lieferte nämlich nach dem Verdunsten des Benzols farblose Krystalle, die bei 105° erweichten und bei 118° unter Zersetzung schmolzen. Nochmals in heissem Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt erweicht die etwas gelblich gefärbte Substanz bei 108° und schmilzt unter Ammoniakentwickelung bei 113°. Denselben Schmelzpunkt und dieselbe Färbung zeigten die mit Aether

ausgezogenen Antheile nach dem Wiederauflösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther.

Dagegen zeigt ein mit kaltem absoluten Weingeist hergestellter Auszug nach dem Verdunsten des Alkohols ein ganz anderes Verhalten in der Hitze. Er beginnt nämlich erst bei 160° sich zu färben, ist bei 210° vollkommen schwarz, aber nicht geschmolzen. Es wurde deshalb das Rohprodukt zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser angerührt, filtrirt und mit Wasser und Weingeist nachgewaschen, der salmiakfreie Rückstand schmolz bei 115—116° unter Ammoniakentwickelung. Bei weiterem Erhitzen trat eine zweite Gasentwickelung bei 158—159° ein, also bei derselben Temperatur, bei welcher der hochschmelzende Körper sich zu zersetzen beginnt. Wegen des etwas erhöhten Schmelzpunktes (116° statt 113°) wurde die Masse mit kaltem Weingeist angerührt, wobei etwa der vierte Theil in Lösung ging. Aber jetzt war der Schmelzpunkt des Rückstandes noch mehr erhöht, auf 117—119° gestiegen. Es war also höchst wahrscheinlich, dass durch den Alkohol der niedrig schmelzende Körper in den hochschmelzenden übergehe. Als deshalb zur Bestätigung dieser Annahme eine kleine Menge des niedrig schmelzenden Körpers auf einem Uhrglase mit einer zur Lösung genügenden Menge Weingeist übergossen wurde, trat sofort kräftiger Ammoniakgeruch auf und beim Verdunsten des Alkohols zeigte der Rückstand die Eigenschaften des hochschmelzenden Körpers. Es war somit erwiesen, dass Alkohol den niedrig schmelzenden in den hochschmelzenden Körper überführe.

Bei der Analyse lieferte der bei 113° schmelzende Körper folgende Zahlen:

1) 0.2096 g Subst. gaben 0.1046 g H_2O und 0.3140 g CO_2
2) 0.2153 g - - 0.2102 g AgCl
3) 0.2510 g - - 0.2494 g AgCl
4) 0.2741 g - - 42.3 ccm N bei 13° und 763.3 mm Bar.

Daraus berechnet sich die Formel $C_5H_7ClN_2O$.

	Theorie	Versuch	
C	40.96 pCt.	40.85	— pCt.
H	4.78 -	5.5	—
N	19.11 -	18.3	—
Cl	24.23 -	24.15	24.57

Der bei 117—119° schmelzende Körper gab nur 16.82 pCt. Stickstoff.

Der hochschmelzende Körper, welcher durch Verdunstenlassen der weingeistigen Lösung der vorhergehenden Verbindung sofort rein erhalten wurde ergab in der Analyse folgende Zahlen:

0.2234 g Subst. gaben 0.0928 g H_2O und 0.3319 g CO_2
0.3319 g - - 29.5 ccm N bei 13° und 770.6 mm Bar.

Daraus lässt sich die Formel $C_5H_6ClNO_2$ berechnen.

	Theorie	Versuch
C	40.68 pCt.	40.52 pCt.
H	4.07 -	4.61 -
N	9.49 -	10.10 -

Diese Verbindung zersetzt sich zwar bei langsamem Erhitzen ohne zu schmelzen, bei schnellem Erhitzen schmilzt sie jedoch unter Zersetzung zu einer blasigen Masse.

Beide Verbindungen zeigen ausser in Zusammensetzung noch folgende Unterschiede. Eine frisch bereitete wässerige Lösung der stickstoffreicheren Verbindung giebt mit Silbernitrat eine in Salpetersäure leicht lösliche, weisse, voluminöse Fällung, die ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht analysirt werden konnte. Mit Platinchlorid erzeugt sie sofort eine Fällung von Platinsalmiak. Der stickstoffärmere Körper zeigt beide Erscheinungen nicht. Ueberdiess ist er in Wasser schwerer, in Weingeist leichter löslich als der andere.

Es sei jedoch hervorgehoben, dass in beiden Verbindungen der Wasserstoff bedenklich zu hoch gefunden worden ist, und dass die analytischen Zahlen vielleicht besser auf die zu verdoppelnde Formel

$$2C_5H_8ClN_2O = C_{10}H_{16}Cl_2N_4O_2$$

und

$$2C_5H_7ClNO_2 = C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_4$$

passen. Wir glauben jedoch vorläufig trotzdem den oben gegebenen Formeln den Vorzug einräumen zu müssen.

Wie man leicht sieht, entsteht der stickstoffärmere Körper aus dem anderen nach folgender Gleichung:

$$C_5H_7ClN_2O + H_2O = C_5H_6ClNO_2 + NH_3$$

und es ist durch die oben mitgetheilten Versuche erwiesen, dass die Verbindung $C_5H_7ClN_2O$ durch die Einwirkung von Ammoniak auf Trichloroxyvaleriansäureäther entsteht, und erst in secondärer Reaction die Verbindung $C_5H_6ClNO_2$ liefert.

Zunächst sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass nicht nur die Gegenwart der Blausäure, sondern auch anderer (vielleicht von der Blausäure sich herleitender) Atomgruppen die eigenthümliche Umwandlung des Butylchlorals in ein Monochlorderivat bedingen kann, denn wir haben es hier jedenfalls mit einer ungesättigten Verbindung zu thun.

Fassen wir die noch nicht ganz sicher gestellte Constitution des Butylchlorals als am meisten wahrscheinlich in folgender Weise auf:

$$CH_3 . CCl_2 . CHCl . CHO,$$

so würde der Trichloroxyvaleriansäureäther als

$$CH_3 . CCl_2 . CHCl . CH(OH) . CO_2 . C_2H_5$$

aufzufassen sein. Durch das Ammoniak würde er zunächst in das Amid

$$CH_3 . CCl_2 . CHCl . CH(OH) . CONH_2 = C_5H_8Cl_3NO_2$$

übergeführt werden, welches nun durch die weitere Wirkung des Ammoniaks unter Abgabe von $2HCl$ und Ersatz von einem O durch NH in die Verbindung $C_5H_7ClN_2O$ übergeht, deren Constitution wir vorläufig uns folgendermassen denken:

$$CH_3.CCl = CH.C(NH).CONH_2.$$

Darauf würde auch die Fällung mit Silbernitrat (als Imidverbindung) hinweisen. Aus dieser Verbindung nun entstünde durch Einwirkung von Wasser der Körper

$$CH_3.CCl = CH.CO.CONH_2 = C_5H_6ClNO_2.$$

In welcher Weise nun diese Reaction verläuft, wobei einerseits Reduction der Trichlorverbindung in eine Monochlorverbindung, andererseits Oxydation der Gruppe $CH(OH)$ in CO (denn $C(NH)$ ist ihr gleichwerthig) stattfindet, soll hier nicht ausgeführt werden.

Der bei 118° schmelzende Körper wäre demnach das Amid einer Monochlorimidoangelikasäure und die Verbindung $C_5H_6ClNO_2$ das Keton des Monochlorangelactinsäureamids.

Das Amid der Trichloroxyvaleriansäure ergab mit Ammoniak behandelt ebenfalls Salmiakausscheidung, doch war auch nach Wochen noch der grösste Theil unverändert.

Ein Parallelversuch mit dem Trichlormilchsäureäther, der übrigens wiederholt werden wird, ergab schon innerhalb 24 Stunden eine äusserst reiche Salmiakausscheidung, allein die alkoholische Flüssigkeit hatte sich tief braunschwarz gefärbt und nur durch schnelles Verdunsten des Alkohols durch einen raschen Luftstrom, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verjagen des Aethers mittelst eines kräftigen Luftstromes konnte eine geringe Menge krystallisirter Substanz erhalten werden, die nach kurzer Zeit an der Luft sich braun färbte. Nicht günstiger war das Resultat, als statt des Alkohols Aether, Benzol oder Chloroform gewonnen wurden. Da diese Lösungsmittel nur wenig NH_3 aufnehmen, war die Einwirkung auf den gechlorten Milchsäureäther viel langsamer, allein schon nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit gebräunt und nahm nach und nach eine immer dunklere Färbung an.

Es versteht sich von selbst, dass die oben angegebenen Formeln u. s. w. unter aller Reserve mitgetheilt worden sind und dass wir uns die Bestätigung derselben vorbehalten.

Ueber Monochlorangelactinsäure.

Aus der Monochlorangelactinsäure $C_5H_7ClO_3$, welche durch Reduction mittelst Zink aus der Trichloroxyvaleriansäure erhalten werden kann (vgl. diese Ber. VII, 589) und welche in Wasser, Weingeist und Aether leicht, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich ist, bei 116—116.5° schmilzt, sind zunächst einige Salze dargestellt worden.

Das Zinksalz $(C_5H_6ClO_3)_2Zn$ ist wasserfrei, in Wasser leicht löslich und undeutlich krystallisirt.

Das Kupfersalz $(C_5H_6ClO_3)_2Cu$ scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zur wässerigen Lösung der Säure als ein in Wasser und Weingeist fast unlösliches, hellblaues Pulver aus. (Gefunden 17.19 pCt. Cu, berechnet 17.40 pCt.) Beim Erhitzen auf 126° verlor es nichts an Gewicht.

Das Kalksalz, durch Neutralisiren der Säure mit Marmorpulver dargestellt, krystallisirt aus seiner stark eingeengten Lösung in deutlichen Krystallen.

Das Silbersalz $C_5H_6ClO_3Ag$ scheidet sich nach dem Auflösen von Silberoxyd in heisser, wässeriger Säure beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden, breiten Nadeln ab. Es ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und färbt sich langsam am Licht violett. (Gefunden 41.64 pCt. Ag, berechnet 41.9 pCt.)

Mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, wird das Silbersalz zersetzt, unter Abscheidung eines Silberspiegels und unter Kohlensäureentwickelung entsteht zunächst der an seinem Geruch leicht kenntliche Monochlorcrotonaldehyd, der dann, wenn genügend Ag_2O vorhanden ist, zu Monochlorcrotonsäure oxydirt wird. Die Monochlorcrotonsäure wurde, aus dem Silbersalz in Freiheit gesetzt, durch ihre charakteristische Krystallform und durch ihren Schmelzpunkt (98°) als solche erkannt.

Der Aethyläther der Monochlorangelactinsäure

$$C_5H_6ClO_3 . C_2H_5,$$

durch Einleiten von Salzsäuregas in die weingeistige Säurelösung dargestellt, ist ein schweres, bei 230° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel. Beim Stehen mit Wasser zersetzt er sich allmählig. (Gefunden 20.33 pCt. Cl, berechnet 19.9 pCt.)

Der Isobutyläther $C_5H_6ClO_3 . C_4H_9$ in analoger Weise dargestellt, ist eine schwach gelb gefärbte, bei 235—240° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung zu erleiden scheint.

Das Amid ist nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Monochlordibromoxyvaleriansäure $C_5H_7ClBr_2O_3$ wird am besten durch Versetzen der in Eisessig gelösten Monochlorangelactinsäure mit überschüssigem Brom dargestellt. Nach einigen Tagen zeigt sich eine reichliche Krystallisation, die nach der Trennung von der Mutterlauge und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt wird.

Sie ist leicht in Aether löslich, fast unlöslich selbst in kochendem Benzol und schmilzt bei 169°.

Durch die Analyse wurde die oben angegebene Zusammensetzung bestätigt.

1) 0.3495 g gaben 0.5835 g $AgCl + AgBr$
2) 0.4139 - - 0.0904 - H_2O und 0.2978 g CO_2
3) 0.4014 - - 0.0810 - H_2O und 0.2859 - CO_2.

	Theorie	Versuch	
C	19.32 pCt.	19.62	19.42 pCt.
H	2.25 -	2.42	2.24 -
Cl + Br	62.96 -	62.8	—

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochlorangelactinsäure. Erwärmt man je ein Mol. der Säure mit je 2 Mol. PCl_5 längere Zeit im Oelbade auf 120°, so erhält man eine beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit, die schon bei wenig erhöhter Temperatur sich schwärzt und daher durch Fractionirung nicht gereinigt werden konnte. Es wurde das Rohprodukt in Wasser gegossen, um zu entscheiden, ob wie bei der Trichloroxyvaleriansäure nur das Säurehydroxyl oder auch das alkoholische Hydroxyl durch Cl ersetzt worden war. In ersterem Falle musste die angewandte Säure regenerirt werden, im zweiten Fall eine Dichlorangelicasäure entstehen. Es zeigte sich, dass der Hauptsache nach das Letztere eingetreten war. Aus dem Wasser schied sich ein schweres Oel ab, das nach öfterem Waschen mit Wasser analysirt wurde und sich als noch nicht ganz reine Dichlorangelikasäure

$$C_5H_6Cl_2O_2 = CH_3 . CCl = CH . CHCl . CO_2H$$

erwies.

0.2280 g gaben 0.0767 g H_2O und 0.2950 g CO_2. Der Chlorhalt wurde in 5 Analysen gefunden zu 41.54, 41.17, 41.1, 41.27 und 41.22 pCt.

	Theorie	Versuch	
C	35.50 pCt.	35.29 pCt.	
H	3.55 -	3.73 -	
Cl_2	42.01 -	41.26 -	(Mittel)

Nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure zeigte das Oel Anfänge von Krystallisation.

Das Natriumsalz der Säure krystallisirt. Das Bariumsalz ist ein zähes Harz.

Eigenthümlich ist es, dass die Säure bei gewöhnlicher Temperatur Brom nicht addirt, im Sonnenlicht wirkt das Brom unter langsamer Bromwasserstoffentwickelung ein.

Monochlorangelikasäure $C_5H_7ClO_2$, wahrscheinlich

$$CH_3 . CCl = CH . CH_2 . CO_2H.$$

Die Dichlorangelikasäure wurde, da sie in Wasser unlöslich ist, in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure reducirt, das Reac-

tionsprodukt in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser gewaschen und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum von den letzten Spuren Aether befreit.

Die Analyse zeigte jedoch, dass dieses Oel nicht die freie Säure, sondern der nicht ganz reine Aethyläther der Monochlorangelicasäure $C_5H_6ClO_2 . C_2H_5$ war.

1) 0.2571 g gaben 0.2220 g AgCl
2) 0.3898 - - 0.2137 - H_2O und 0.7062 g CO_2
3) 0.2486 - - 0.1406 - H_2O und 0.4485 - CO_2

	Theorie	Versuch	
C	51.69 pCt.	49.46	49.20 pCt.
H	6.7 -	6.1	6.28 -
Cl	21.95 -	21.36	—

Aus den Zahlen ist leicht ersichtlich, dass der Aether mit etwas Monochlorangelactinsäure verunreinigt war. Um aus dem Aether die freie Säure zu gewinnen, wurde er mit Kalilauge verseift, das Kaliumsalz mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die gelbgefärbte ätherische Lösung wurde mit Kohle entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft. Die zurückbleibende Säure krystallisirte im Vacuum nach einigen Tagen. Sie zeigte sich schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz sie bei 103—104°. Zur Analyse reichte das Material nicht mehr aus.

Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.

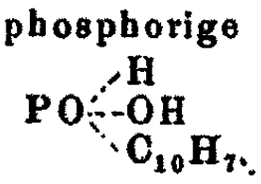
---

382. W. Kelbe: Ueber Naphtylphosphor- und -arsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Naphtylphosphorige Säure



Schon früher habe ich gezeigt (diese Ber. IX, 1051), dass die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl ähnlich verläuft, wie die von Michaelis und Graeff (diese Ber. VIII, 922) zuerst untersuchte Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl. Und zwar hatte ich dies dadurch nachgewiesen, dass ich das entstandene hochsiedende Produkt zuerst mit Chlor und dann mit Wasser behandelte. Es entstand dadurch die Naphtylphosphinsäure. Es war also ein Naphtylphosphorchlorür, $PCl_2C_{10}H_7$, gebildet, dieses nahm bei der Behandlung mit Chlor, genau wie das Phosphor-

chlorür selbst, zwei Atome Chlor auf und bildete damit $PCl_4 C_{10} H_7$. Dieses setzt sich dann mit Wasser, wie das Phosphorpentachlorid sich umsetzt zu Salzsäure und Phosphorsäure, um zu Salzsäure und Naphtylphosphinsäure.

Das erste Einwirkungsprodukt des Phosphorchlorürs auf Quecksilberdinaphtyl, das Naphtylphosphorchlorür, rein darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Die Destillation desselben geht seines hohen Siedepunktes wegen, derselbe liegt über 360° C., nur unter theilweiser tiefgreifender Zersetzung vor sich. Es treten bei der Destillation Phosphorchlorür, Naphtalin und freier Phosphor, unter gleichzeitiger Abscheidung von viel Kohle, auf. Nebenbei entstehen noch krystallinische Produkte, die ich wegen der geringen Menge noch nicht habe genauer untersuchen können. Dieselben krystallisiren theilweise sehr schön. Die qualitative Untersuchung des Einen ergab, dass dasselbe nur aus Phosphor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestand, also vielleicht Trinaphtylphosphin war.

Der Umstand, dass das Naphtylphosphorchlorür sich vorläufig nicht rein darstellen lässt, hat nun nicht verhindert, einige Derivate desselben darzustellen. Das Quecksilberdinaphtyl wurde, wie früher, mit überschüssigem Phosphorchlorür in geschlossenen Röhren 3 bis 5 Tage lang auf 180—200° C. erhitzt, die Flüssigkeit abgegossen, und der krystallinische, zum Theil aus Quecksilberchlorid bestehende Rückstand mit Phosphorchlorür abgewaschen. Das Phosphorchlorür wird abdestillirt, und es hinterbleibt dann eine dicke, ölige Flüssigkeit. Lässt man in dieselbe Wasser einfliessen, so entwickeln sich unter starker Erwärmung grosse Mengen von Salzsäure.

$$PCl_2 C_{10} H_7 + 2 H_2 O = 2 HCl + PO.\begin{matrix} H \\ OH \\ C_{10} H_7 \end{matrix}.$$

Setzt man mehr Wasser hinzu, und kocht bis die Salzsäureentwicklung aufhört, so schwimmt die gebildete Säure als braune Oeltropfen in der Flüssigkeit umher. Man versetzt nun mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss, dadurch lösen sich die Oeltropfen unter Hinterlassung eines schwarzen Theers, und filtrirt durch ein nasses Filter. Aus der klaren Lösung fällt dann Salzsäure die Säure als schmutzig weisse, käsige Masse. Dieselbe wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bleiben dabei wieder in Wasser unlösliche Oeltropfen zurück, welche beim Erkalten erstarren, und sich später als Dinaphtylphosphinsäure erwiesen.

Die wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig, und aus derselben krystallisirt die naphtylphosphorige Säure in kleinen, zu Warzen gruppirten, weissen Nadeln aus. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Fast unlöslich ist sie in salzsäure-

haltigem Wasser, so dass eine kalt gesättigte wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure noch grosse Mengen der Säure ausfallen lässt. Schwer löslich ist sie ferner in Aether, ausserordentlich leicht dagegen in Alkohol.

Sie zeigt ein ähnliches Verhalten, wie die phenylphosphorige Säure. Während sie trocken bei 125 — 126° C. schmilzt, schmilzt sie schon beim Kochen mit Wasser, bevor sie sich löst zu gelblichen Oeltropfen.

Sie scheidet aus Silbernitratlösung beim Kochen metallisches Silber ab.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	62.500 pCt.	62.68	62.66 pCt.
H	4.687 -	5.20	4.93 -
P	16.145 -	16.35	— -
O	16.668 -		
	100.000 pCt.		

Diäthylnaphtylphosphin

$$P\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_{10}H_7. \end{cases}$$

Die durch Einwirkung von PCl_3 auf $Hg(C_{10}H_7)_2$ erhaltene ölige Flüssigkeit wird mit Benzol verdünnt, und in ebenfalls mit Benzol verdünntes und gut abgekühltes Zinkäthyl einfliessen gelassen. Die beiden Flüssigkeiten wirken unter starker Wärmeentbindung auf einander ein, so dass die Temperatur bis zum Sieden des Benzols steigt, wenn die Kältemischung entfernt wird.

$$PCl_2C_{10}H_7 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 = P(C_2H_5)_2C_{10}H_7.$$

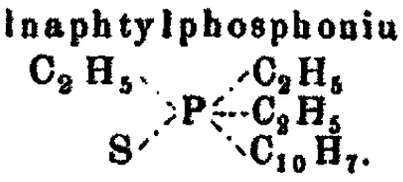
Das Benzol wird nach vollendeter Einwirkung abdestillirt und der zähe, dicke Rückstand mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die Lösung wird von den sich nicht lösenden theerigen Produkten abgegossen, und mit Natronlauge in geringem Ueberschuss versetzt. Dadurch scheidet sich Zinkoxydhydrat und die gebildete Aethylverbindung ab. Um die letztere, welche in kleinen Töpfchen in der Flüssigkeit umher schwimmt, möglichst vollständig zu gewinnen, wird dieselbe mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet, und schliesslich der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, und zwar zuletzt im trocknen Kohlensäurestrom. So dargestellt ist das Diäthylnaphtylphosphin eine gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, von durchdringendem, widerlichem, an das Phenylphosphin erinnerndem Geruch. Es siedet über 360° C. unter theilweiser Zersetzung.

Gegen Salzsäuregas zeigt es ein ganz ähnliches Verhalten wie das Diäthylphenylphosphin. Wenn man auf dasselbe trocknen Chlorwasserstoff leitet, so absorbirt es denselben, indem es zuerst eine feste, und bei weiterer Absorption eine flüssige Verbindung mit demselben eingeht. Sauerstoff und Schwefel wirken auf das Diäthylnaphtylphosphin bei weitem nicht so energisch ein, wie auf die entsprechende Phenylverbindung. Beide wirken erst bei ziemlich starkem Erhitzen ein. Beim Erhitzen mit Schwefel entweicht Schwefelwasserstoff. Die gebildeten Produkte sind ferner nicht krystallinisch, wie die entsprechenden Phenylverbindungen, sondern bilden, bis jetzt wenigstens, zähe syrupartige Massen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	77.778 pCt.	77.324 pCt.
H	7.870 -	7.820 -

Triäthylnaphtylphosphoniumjodid

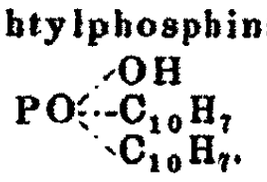


Bringt man Diäthylnaphtylphosphin mit Jodäthyl in molekularen Verhältnissen zusammen, so wirken diese unter schwacher Erwärmung aufeinander ein. Hilft man dieser Einwirkung durch Erwärmen noch etwas nach, so erstarrt das Ganze nach dem Erkalten zu einer festen, weissen Masse, dem Triäthylnaphtylphosphoniumjodid.

$$P(C_2H_5)_2C_{10}H_7 + C_2H_5J = P(C_2H_5)_3JC_{10}H_7.$$

Dasselbe krystallisirt aus Wasser in schönen, farblosen Blättchen, die sich am Lichte schwach gelb färben. Es schmilzt bei 209° C.

Dinaphtylphosphinsäure



Beim Lösen der rohen naphtylphosphorigen Säure in Wasser blieben schwach gelb gefärbte Oeltropfen zurück, die sich auch nach längerem Kochen mit Wasser nicht lösten. Dieselben erstarren beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche sich leicht in heissem Alkohol löst, und sich aus dieser Lösung beim Erkalten in farblosen, zu Warzen gruppirten Nadeln wieder abscheidet.

Die Krystalle schmolzen bei 202—204° C., und gaben bei der Elementaranalyse:

74.80 pCt. C und 5.18 pCt. H,

waren also Dinaphtylphosphinsäure, denn für diese berechnet sich:

75.47 pCt. C und 4.71 pCt. H.

Sie löst sich in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwick-

lung, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als käsiger, weisser Niederschlag wieder ausgefällt.

Die Bildung der Dinaphtylphosphinsäure lässt darauf schliessen, dass die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf das Quecksilberdinaphtyl nicht bei der Bildung des Naphtylphosphorchlorürs stehen bleibt, sondern weiter geht bis zur Bildung von Dinaphtylphosphorchlorür.

$$2\,PCl_3 + Hg\,(C_{10}H_7)_2 = HgCl_2 + 2\,PCl_2\,C_{10}H_7,$$
$$2\,PCl_2\,C_{10}H_7 + Hg(C_{10}H_7)_2 = HgCl_2 + 2\,PCl\,(C_{10}H_7)_2.$$

Das letztere giebt dann mit Wasser unter gleichzeitiger Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs Dinaphtylphosphinsäure.

Naphtylarsinsäure

$$AsO\begin{cases} OH \\ OH \\ C_{10}H_7. \end{cases}$$

Die Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdinaphtyl geht bei weitem leichter von statten, als die des Phosphorchlorürs auf dasselbe.

Beim Eintragen des Quecksilberdinaphtyls in Arsenchlorür, löst sich dasselbe in beträchtlichen Mengen in dem Letzteren auf. Die Flüssigkeit erwärmt sich dann plötzlich, während sich gleichzeitig grosse Mengen von Quecksilberchlorid ausscheiden. Die Reaction wird durch Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt, die Flüssigkeit mit Benzol verdünnt und vom Quecksilberchlorid abfiltrirt. Leitet man nun auf das vom Benzol durch Abdestilliren befreite, ölige Produkt Chlor, so wird dasselbe unter starker Wärmeentbindung absorbirt. Wenn sich die Flüssigkeit nicht weiter erwärmt, die Einwirkung des Chlors also vorüber ist, so lässt man allmälig Wasser einfliessen. Unter starker Temperaturerhöhung entweichen dabei grosse Mengen von Salzsäure. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten die Naphtylarsinsäure in schönen, farblosen Nadeln aus. Sie schmilzt bei 197° C. Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet	Gefunden
C	47.619 pCt.	47.475 pCt.
H	3.591 -	3.720 -

Die Naphtylarsinsäure entsteht also folgendermaassen:

$$2\,AsCl_3 + Hg\,(C_{10}H_7)_2 = HgCl_2 + 2\,AsCl_2\,C_{10}H_7,$$
$$AsCl_2\,C_{10}H_7 + 2\,Cl = AsCl_4\,C_{10}H_7,$$
$$AsCl_4\,C_{10}H_7 + 3\,H_2O = 4\,HCl + AsO\,(OH)_2\,C_{10}H_7.$$

Vermittelst des Antimonchlorürs auf demselben Wege eine entsprechende Antimonverbindung herzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Carlsruhe, Juli 1878.

383. F. W. Clarke: Einige Bestimmungen specifischer Gewichte.
(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgenden Bestimmungen specifischer Gewichte sind meiner Schüler und meine Arbeit während des Schuljahrs 1877—1878. Diejenigen Theile der Arbeit, welche den Schülern anvertraut waren, wurden unter meiner besonderen Aufsicht ausgeführt, und alle Vorsichtsmassregeln getroffen, um genaue Resultate zu erzielen. Die Salze wurden alle in Benzol gewogen, und die Zahlen beziehen sich auf Wasser bei der Temperatur seiner grössten Dichtigkeit, als Einheit.

Herrn W. H. Creighton und Herrn E. F. Wittmann gab ich Quecksilbercyanid und einige seiner Doppelverbindungen. Für das Cyanid selbst, $HgCy_2$, fanden wir ein specifisches Gewicht von 4.0262 bei 12°, Creighton; 4.0026 bei 22.2°, Wittmann; und 4.0036, 14.2°, J. W. Clarke [1]).

Für das Oxycyanid, $HgCy_2 . HgO$, fand Herr Creighton 4.437 bei 19.2°; und ich selbst, in zwei Bestimmungen, 4.428 und 4.419 bei 23.2°.

Für das Doppelsalz $HgCy_2 . HgCl_2$ erhielt Herr Wittmann die Werthe 4.531, 21.7° und 4.514, 26°.

Experimente des Herrn Creighton ergaben für das Doppelcyanid von Quecksilber und Kalium 2.4470, 21.2°; 2.4620, 21.5°; und 2.4551, 24°. Dieses Salz ist das wohl bekannte $2KCy . HgCy_2$.

Quecksilberbromid, von Herrn Miles Beamer bereitet, ergab 5.7461, 18°, und 5.7298, 16°. [2])

Auch das Doppelbromid von Quecksilber und Kalium wurde von Herr Beamer bereitet und untersucht, im wasserhaltigen sowohl wie im wasserfreien Zustande. Für das Salz $HgBr_2 . KBr$ erhielt er 4.412, 17.2°; 4.419, 24.5°; 4.3996, 20.5°. Für das Hydrat, $HgBr_2 . KBr . H_2O$ fand er, als Mittelwerth von sechs übereinstimmenden Bestimmungen zwischen 20° und 24°, 3.865. Das Kaliumbromid, welches bei diesen Darstellungen benutzt wurde, hatte ein specifisches Gewicht von 2.712 bei 12.7°. [3])

Herr Beamer bestimmte von Neuem das merkwürdige Doppelsalz $(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2 . H_2O$, und erhielt 3.329, 21°.

Quecksilberjodid und einige Doppelsalze wurden von Frl. Mary E. Owens bestimmt. Für HgJ_2 ist der Durchschnittswerth von sieben Experimenten zwischen 10° und 19°, 6.231 [4]).

Das specifische Gewicht des Doppeljodids, $2(KJ . HgJ_2) . 3H_2O$ ist 4.289, 23.5° und 4.254, 22°.

---

[1]) Bödeker; (Jahresbericht 1860) giebt für $HgCy_2$ den Werth 3.77, 13°.
[2]) Karsten; Schweigg. Journ., Bd. 65, giebt 5.9202.
[3]) Schröder's Mittelwerth für dieses Salz ist 2.690. Pogg. Annal. 1859.
[4]) Filhol, Ann. de Chim. et Phys. (3) 21, 1847, giebt 6.250.

Für das Jodid von Quecksilber und Tetramethylammonium $N(CH_3)J.HgJ_2$ ergaben sich 3.968, 24°; 3.976, 23.5°; 3.971, 24°; 4.003, 23.2°. Als specifisches Gewicht des Tetramethylammoniumjodids selbst, gut krystallisirt, fand Frl. Owens 1.827, 17°; und 1.831, 19.5°.

Cadmiumchlorid und einige seiner Doppelsalze wurden von Herrn Walter Knight untersucht. Das wasserfreie Chlorid $CdCl_2$, hat ein specifisches Gewicht von 3.938, 23°, der Durchschnittswerth von drei Bestimmungen[1]). Das Hydrat $CdCl_2.2H_2O$ ergab 3.339, 18.2°; 3.320, 23.2°; 3.314, 23.6. Das Doppelchlorid von Cadmium und Strontium, $2CdCl_2.SrCl_2.7HO$, in schönen Krystallen, hat als Mittelwerth von drei Experimenten ein specifisches Gewicht von 2.718, 24°; und die Bariumverbindung $CdCl_2.BaCl_2.4H_2O$ ergab 2.952, 24.5° und 2.966, 25.2°.[2])

Einige Salze von Säuren, welche in die Xanthonsäurereihe gehören, wurden von Schülern des Hrn. R. B. Warder unter dessen Leitung dargestellt, und von diesen wurden die specifischen Gewichte von drei gut krystallisirten Proben bestimmt.

Kaliummethyldisulfocarbonat, $K.CH_3.COS_2$ von Herrn E. P. Bishop bereitet, hat ein specifisches Gewicht von 1.7002 und 1.6754 bei 15.2°. Kaliumäthyldisulfocarbonat wurde von Frl. Helena Stallo und Hrn. J. P. Geppert bestimmt. Frl. Stallo erhielt als specifisches Gewicht 1.5564, 18.2° und 1.5576, 21.5°. Hr. Geppert fand 1.558, 21°.

Kaliumisobutyldisulfocarbonat, ebenfalls von Frl. Stallo untersucht, hat ein specifisches Gewicht von 1.3713, 15° und 1.3832, 14.5°.

Eine besonders interessante Serie von Beobachtungen wurde von Frl. Stallo an den ameisen- und essigsauren Kobalt- und Nickel-Salzen gemacht.

Es ist mir nicht gelungen, irgend einen annehmbaren Bericht über diese Verbindungen zu finden, ausser dass sie krystallinische Krusten bilden. Selbst das Krystallisationswasser scheint bis jetzt noch nicht bestimmt worden zu sein. Frl. Stallo bereitete diese Verbindungen, indem sie die kohlensauren Salze in den respectiven Säuren auflöste. Sie bestimmte das in ihnen enthaltene Wasser und ihre specifischen Gewichte. Die ameisensauren Verbindungen krystallisiren mit zwei, die essigsauren mit vier Molekülen Wasser.

Die specifischen Gewichte sind folgende:

Ameisensaures Kobalt . . .	2.1286, 22°;	2.1080, 20.2°,
- Nickel . . .	2.1547, 20.2°,	
Essigsaures Kobalt	1.7031, 15.7°;	1.7043, 18.7°,
- Nickel	1.7443, 15.7°;	1.7346, 17.2°,

[1]) Bödeker fand ein specifisches Gewicht von 3.6254, 12°, Jahresb. 1860.
[2]) Topsoë, Chem. Centralblatt IV, 76, fand 2.968.

Frl. Stallo bereitete auch, mit Aussicht auf eine zukünftige Beschreibung, die Kobalt- und Nickelverbindungen mit Monochlor- und Trichloressigsäure. Die Salze krystallisiren leicht, und können, wie es scheint, interessant werden.

Valeriansaures Kobalt, welches Herr J. L. Davis darzustellen suchte, wurde von ihm nur als eine rothe, klebrige Masse von sehr unbefriedigendem Character erhalten.

Eine andere Reihe von Experimenten, welche einen gewissen theoretischen Werth haben, bezieht sich auf einige Salze, welche den äthylschwefelsauren Verbindungen analog sind. Die Resultate sind folgende:

Methylschwefelsaures Barium $Ba(CH_3)_2.(SO_4)_2.2H_2O$ 2.273, 19.2°; 2.279, 21.2°; von Hrn. Geppert bestimmt.

Aethylschwefelsaures Barium 2.080, 21.7°; 2.0714, 22.6°; Hr. Geppert.

Propylschwefelsaures - 1.839, 20.5°; 1.844, 20.5°; Hr. Geppert.

Isobutylschwefelsaures - 1.778, 21.2°; 1.743, 24.2°; Herr W. H. Schuermann.

Amylschwefelsaures - 1.623, 21.2°; 1.632, 22°; Herr John Whetstone.

Wenn wir nun die molekularen Volume dieser Salze berechnen, finden wir, dass sie durch annähernd gleiche Differenzen von einander getrennt sind. Wenn wir annehmen, dass diese Differenzen wirklich dieselben sind, und den experimentellen Irrthum unter die verschiedenen Salze vertheilen, bekommen wir die folgende interessante Reihe von theoretischen Werthen:

	Molekularvolum	Berech. spec. Gew.
Methylschwefelsaures Salz	176	2.244
Aethyl - -	209	2.024
Propyl - -	242	1.863
Isobutyl - -	275	1.780
Amyl - -	308	1.646.

Diese berechneten Werthe entsprechen einer angenommenen constanten Differenz in dem molekularen Volum von 16.5 für jede CH_2-Gruppe; eine Differenz, welche in sehr vielen Reihenfolgen auftritt. Diese Differenz kann auch für die vorher angegebenen Sulfocarbonate sehr annähernd berechnet werden. In diesem Falle, zum Beispiel, haben wir beinahe:

	Molekularvolum	Berech. spec. Gewicht.
Methyl-Salz	88	1.658
Aethyl- -	104.5	1.531
Isobutyl- -	137.5	1.367.

Man ersieht hieraus wie genau alle diese berechneten specifischen Gewichte mit den wirklich gefundenen übereinstimmen, und dass, merkwürdigerweise, die so angenommenen molekularen Volume genaue

ganze Multipla des wohlbekannten Kopp'schen Werths für Wasserstoff 5.5 sind. Sind diese Regelmässigkeiten reine Zufälle, oder deuten sie auf ein allgemeines Gesetz?

Zum Schluss gebe ich einige von mir selbst bestimmte specifische Gewichte.

Kalium Chloroplatinit, $PtCl_2 . 2KCl$, 3.2909, 21°; und 3.3056, 20.3,

Tellursäure, krystallisirt, $H_2TeO_4 . 2H_2O$, 2.9999, 25.5°; und 2.9649, 26.5°.

Tellursäure, H_2TeO_4, 3.425, 18.8°; 3.458, 19.1°; 3.440, 19.2°.

Tellursaures Ammoniak $(NH_4)_2TeO_4$; 3.024, 24,5°; 3.012, 25°.

Tellursaures Thallium. Ueber diese Verbindung kann ich nur sehr wenig sagen. Durch einige unglückliche Zufälle verlor ich mein Material und konnte daher meine Untersuchung der Substanzen nicht beendigen. Metallisches Thallium wird selbst durch kochende Tellursäure nicht angegriffen. Wenn man aber eine Lösung von tellursaurem Ammoniak mit einer von salpetersaurem Thallium vermischt, fällt ein schwerer, weisser Niederschlag aus, welcher dem Silberchlorid ähnlich ist. Dieser Niederschlag, bei 100° getrocknet, hat ein specifisches Gewicht von 5.687, 22°; und 5.712, 20°; bis zu ungefähr 180° erhitzt, wird er hell, strohgelb und verliert 1.46 pCt. Wasser. Das specifische Gewicht dieses gelben Salzes ist 6.742, 16°; 6.760, 17.5°. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt das tellursaure Thallium und wird zu Tellurit reducirt. Dieses ist in der Hitze beinahe schwarz, erhärtet aber bei Abkühlung zu einem klaren, citronengelben Glase. Die genaue Zusammensetzung dieses Salzes bleibt noch zu bestimmen, und ich hoffe später noch einmal hierauf zurückzukommen.

University of Cincinnati, 30. Juni 1878.

---

384. N. Menschutkin: Aetherification primärer Alkohole.

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer der russischen Correspondenzen für das vergangene Jahr[1]) waren Resultate meiner Arbeit über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether mitgetheilt. Bei der Fortsetzung meiner Arbeit hat es sich erwiesen, dass die damals mitgetheilten Resultate systematische Fehler enthalten, die theils in der Methode der Analyse, theils, wie ich vermuthe, in der Beschaffenheit der Glasröhren lagen. Diese Ursachen der Fehler habe ich im Journal der russischen Gesellschaft ausführlich betrachtet. Es wurden neue Versuche nothwendig; dieselben ergaben Resultate, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind, wobei die Bezeichnungen der früheren Tabelle beibehalten sind.

[1]) Diese Berichte X, 1728.

	No.	Factor	1 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.	216 St.
Methylalkohol . . .	1	0.6524	56.13 55.14	66.70	—	69.48	—	69.08	69.40	69.44	—	—	69.59	—	69.71	69.71
	2	0.6526	55.41	—	69.26	—	69.45	—	—	—	—	69.59	69.61	69.47	69.46	—
Aethylalkohol . . .	3	0.5658	47.34	63.59	—	65.75	—	66.01	—	66.02	—	66.38	66.52	—	—	—
	4	0.5661	47.62	63.85	—	—	66.08	—	66.08	—	—	66.60	66.85	—	—	—
	5	0.5662	45.91	—	—	—	—	65.86	—	66.02	—	—	—	—	—	66.59
	6	0.5671	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.39	—	—	—
	7	0.5657	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.68	—	—	—
Propylalkohol . . .	8	0.5000	46.92	62.79	—	66.32	—	66.23	66.37	66.59	66.80	—	66.66	67.03	—	—
	9	0.4996	—	—	65.29	—	66.16	—	66.71	—	—	66.54	67.06	67.11	—	—
Norm. Butylalkohol	10	0.4479	46.85	—	—	65.77	—	65.93	—	—	—	67.12	67.26	67.39	67.45	—
Isobutylalkohol . .	11	0.4477	—	61.21	—	65.90	—	66.56	—	—	—	67.12	67.51	—	—	—
	12	0.4473	44.24	—	64.70	—	66.30	—	66.50	—	—	—	—	—	—	—
	13	0.4481	44.60	—	—	—	—	67.17	—	—	—	67.42	—	67.77	—	—
	14	0.4483	44.24	—	—	—	—	—	—	—	67.15	67.01	—	67.47	—	—
Octylalkohol	15	0.3165	46.59	—	66.92	—	—	69.25	—	71.30	—	72.24	72.09	72.09	—	—
	16	0.3163	—	62.41	—	68.59	—	—	72.20	—	—	72.94	—	—	—	—
Cetylalkohol	17	0.2061	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(308 St.) 79.56
	18	0.1957	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	79.59	—	—	—
	19	0.1976	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80.44	—
	20	0.1950	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82.00
Allylalkohol	21	0.5078	35.96 35.72	54.32	—	58.33	—	—	—	58.91	—	59.28	59.26	—	59.56	—
	22	0.5086	35.50	—	58.31	—	59.00	59.13	59.36	—	—	59.38	59.50	59.69	—	—
Benzylalkohol . . .	23	0.3574	38.64	56.23	—	60.02	—	60.25	60.36	—	—	60.73	60.76	60.76	—	—

Die Tabelle giebt Procente ätherificirter Säure an; es sind immer essigsaure Systeme bei 154° studirt. Neu aufgenommen ist der normale Butylalkohol; die anderen Alkohole waren dieselben, mit denen die Untersuchung ausgeführt war.

Der Kürze halber werde ich die früher gefundenen Regelmässigkeiten durch die neuen Daten prüfen. Am wichtigsten sind die Regelmässigkeiten in der Geschwindigkeit, sowie in der Grenze der Reaction.

1) Geschwindigkeit der Aetherisation. Den früheren Untersuchungen nach unterschied sich der Methylalkohol von allen Alkoholen durch die grössere Geschwindigkeit der Aetherisation; ihm folgten die primären gesättigten Alkohole, sodann die ungesättigten primären Alkohole. Neue Untersuchungen bestätigen dieses vollkommen.

Die absolute Anfangsgeschwindigkeit[1]) des Methylalkohols ist im Mittel 55.59, etwas kleiner als früher gefunden; die relative Anfangsgeschwindigkeit bleibt die nämliche wie die frühere, nämlich 80.8.

Es wurde ferner gefunden, dass die gesättigten normalen primären Alkohole gleiche absolute Anfangsgeschwindigkeit haben, was wieder durch die neuen Versuche bestätigt wird. Folgende Anfangsgeschwindigkeiten sind die der untersuchten normalen Alkohole.

Aethylalkohol . .	46.95 (46.60)
Propylalkohol . .	46.92 (46.39)
Norm. Butylalkohol	46.85
Octylalkohol . . .	46.59 (46.56).

In Parenthesen habe ich die früher gefundenen Zahlen gegeben.

Da die absolute Anfangsgeschwindigkeit des Isobutylalkohols von den andern primären gesättigten normalen Alkoholen abweicht, habe ich früher vermuthungsweise ausgesprochen, dass die Structur des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Aetherification einen Einfluss hat. Da jetzt Versuche mit dem normalen Butylalkohol vorliegen, hat sich dieser Satz zur Gewissheit erhoben. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit des Isobutylalkohols ist viel kleiner als die der normalen primären Alkohole, nämlich:

Isobutylalkohol 44.36 (45.30).

Wenden wir uns zu der Geschwindigkeit der Reaction nach der ersten Stunde, so finden wir, dass die Alkohole mit höherem Molekulargewicht grössere absolute Geschwindigkeiten zeigen, als die Alkohole mit kleinerem Molekulargewicht. Früher waren nur die Differenzen höher angegeben, als sie es in der Wirklichkeit sind.

Die relative Anfangsgeschwindigkeit vermindert sich mit dem wachsenden Molekulargewicht des normalen primären Alkohols (wenn-

[1]) Diese Bezeichnungen wurden schon in der Correspondenz erörtert, siehe diese Berichte X, 1782.

gleich nicht so stark wie früher gefunden) was aus der folgenden Tabelle der relativen Anfangsgeschwindigkeiten ersichtlich ist:

Aethylalkohol . .	70.52
Propylalkohol . .	70.18
Norm. Butylalkohol	69.61
Octylalkohol . . .	64.40.

Der Einfluss der Isomerie auf die relative Anfangsgeschwindigkeit des Isobutylalkohols zeigt sich noch viel stärker an, als es bei der absoluten Anfangsgeschwindigkeit der Fall war. Es ist die relative Anfangsgeschwindigkeit des

Isobutylalkohols 66.66

also viel kleiner als die des normalen Butylalkohols.

Die Geschwindigkeiten der Aetherisation der ungesättigten primären Alkohole sind viel kleiner als die der gesättigten; neue Bestimmungen liegen den früheren sehr nahe. Die absoluten Anfangsgeschwindigkeiten wurden für folgende ungesättigte primäre Alkohole bestimmt

Allylalkohol .	35.72 (36.80)
Benzylalkohol	38.64 (37.77).

Die relativen Anfangsgeschwindigkeiten berechnen sich zu folgenden Ziffern:

Allylalkohol . .	60.12
Benzylalkohol .	63.98.

2) Grenzen der Aetherisation. Zur Bestimmung der Grenze nehme ich Zahlen, die mit 120 Stunden anfangen; bei den kleinen Differenzen ist in den früheren Stunden der Eintritt der Grenze nicht leicht zu ersehen. Für die gesättigten primären Alkohole bekommen wir somit folgende Mittelzahlen für die Grenzen:

Methylalkohol . .	69.52
Aethylalkohol . .	66.57
Propylalkohol . .	66.85
Norm. Butylalkohol	67.30
Isobutylalkohol . .	67.38
Octylalkohol . . .	72.34
Cetylalkohol . . .	80.39.

Den Methylalkohol ausgenommen, wachsen die Grenzen essigsaurer Systeme mit dem Molekulargewicht des Alkohols. Diese Regelmässigkeit wurde schon früher gegeben; den neuen Untersuchungen nach sind die Differenzen zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe kleiner als es früher angegeben wurde. Bei den Alkoholen bis zum Isobutylalkohol inclusive muss, da die Systeme bei 154° vollkommen homogen sind, das Wachsen der Grenze nur dem wachsenden Molekulargewicht des Alkohols zugeschrieben werden. Bei der Aetherisation des Octylalkohols und des Cetylalkohols ist das sich bildende

Wasser in den Reactionsprodukten nicht vollkommen löslich, bei dem ersten der angeführten Alkohole bleibt eine sehr geringe Menge Wasser ungelöst, bei dem zweiten verhältnissmässig sehr viel. Dieser Umstand kann, wie Hr. Berthelot hervorgehoben hat, die Grenze erhöhen. Bestimmungen der Grenze für diese Alkohole bei verschiedenen Temperaturen wird vermuthlich den Einfluss der Nichthomogenität dieser Systeme zeigen.

Die gleiche Grenze für den normalen Butylalkohol sowie für den Isobutylalkohol zeigt an, dass die Isomerie dieser Alkohole nur auf die Geschwindigkeit der Aetherisation, nicht auf deren Grenze einen Einfluss ausübt.

Ich halte mich verpflichtet, speciell anzugeben, dass die neuen Bestimmungen der Grenze des methylessigsauren Systems vollkommen mit denen von Hrn. Berthelot übereinstimmen.

Die ungesättigten primären Alkohole zeigen niedrigere Grenzen als die gesättigten Alkohole mit demselben Kohlenstoffgehalt, was auch aus den früheren Versuchen folgte. Das allylessigsaure, sowie das benzylessigsaure System sind vollkommen bei 154° homogen; ihre Grenzen sind folgende: Allylalkohol . . 59.41
Benzylalkohol . 60.75

Wie man sieht, bestätigen die neuen Untersuchungen alle früher ausgesprochenen Regelmässigkeiten. Die systematischen Fehler meiner ersten Reihe der Bestimmungen haben bei diesen vergleichenden Untersuchungen nicht die Schlüsse entstellt.

Für die secundären Alkohole werde ich auch demnächst neue Bestimmungen veröffentlichen.

---

385. Paul Tönnies: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bringt man eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali mit einer Eisessiglösung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten zusammen, so erhält man Produkte, die sich durch die Analyse als Additionsprodukte von N_2O_3 erweisen.

So liefert Furfurbutylen die schön krystallisirende Verbindung:

$$C_8H_{10}O, N_2O_3.$$

	Berechnet	Gefunden
C	48.5	48.7
H	5	5
N	14.1	14.1,

Phenylbutylen die Verbindung:

$$C_{10}H_{12}, N_2O_3.$$

	Berechnet	Gefunden
C	57.7	57.6
H	5.7	5.4
N	13.5	13.8.

Ebenso verhalten sich Styrol, Tolylbutylen, Anethol, Amylen, worüber nächstens berichtet werden soll.

Bei der Reduction entstehen aus den Additionsprodukten, unter Abspaltung von Ammoniak, Basen, welche an der Stelle der N_2O_5-Gruppe eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthalten.

So liefert das Furfurbutylen ein schön krystallisirendes salzsaures Salz von der Zusammensetzung:

$$C_8H_{10}O.OH.NH_2.HCl.$$

	Berechnet	Gefunden
C	50.1	50.7
H	7.3	7.5
N	7.3	7.6.

Das Platinsalz zeigte die Zusammensetzung:

$$(C_8H_{10}O.OH.NH_2.HCl)_2PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.4	27.5.

Ebenso verhält sich das Phenylbutylen, indem das daraus gewonnene salzsaure Salz folgende Zahlen lieferte:

	Berechnet	Gefunden
N	6.9	6.9,

entsprechend der Formel:

$$C_{10}H_{12}.OH.NH_2.HCl.$$

Das Platinsalz hinterliess beim Glühen 26.4 pCt. Pt, die Formel:

$$(C_{10}H_{12}.OH.NH_2.HCl)_2PtCl_4$$

verlangt 26.6 pCt. Pt.

Hiernach scheint es, dass sich das Anhydrid der salpetrigen Säure bei der Anlagerung in NO und ONO spaltet, so dass der entstehende Körper einerseits als ein Nitrososubstitutionsprodukt, andererseits als ein Salpetrigsäureäther zu betrachten ist. Hiermit stimmt das Verhalten bei der Reduction vollständig überein, da Nitrososubstitutionsprodukte dabei in Amidokörper, Salpetrigsäureäther in Alkohole verwandelt werden.

---

386. Karl List: Darstellung einer Reihe magnetischer Verbindungen von der allgemeinen Formel RO, Fe_2O_3 oder $R''Fe_2O_4$.

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

Ueber Verbindungen des Eisenoxyds mit den dem FeO isomorphen basischen Oxyden, welche in ihrer Zusammensetzung dem Magneteisenstein entsprechen, ist auffallend wenig bekannt geworden. In Gmelin-Kraut's Handbuch finden wir nur, dass Deville

MgO, Fe_2O_3 in glänzenden, schwarzen Octaëdern beim Glühen von eisenhaltiger Magnesia in Salzsäuregas und Luft, und dass Ebelman ZnO, Fe_2O_3 in octaëtrischen Krystallen durch viertägiges Weissglühen eines Gemenges von Zinkoxyd und Eisenoxyd in Borsäure erhielt. Sollten sich diese Verbindungen nicht auf einfachere Weise, nicht auf nassem Wege erhalten lassen? Oder ist dies nur noch nicht geschehen, weil allgemein angenommen ist, dass, falls die Darstellung auf so leichtem Wege möglich wäre, es schon längst geschehen und bekannt geworden sein müsste? Diese Frage zu entscheiden, schien mir besonders deshalb eines Versuches werth, weil im glücklichen Falle sich hier eine Reihe von Verbindungen ergeben konnte, die mit dem Magneteisenstein auch dessen Verhalten gegen den Magneten theilen würden.

Ein günstiger Erfolg war am wahrscheinlichsten, wenn der *status nascendi* benutzt wurde. Ich begann daher damit, eine möglichst säurefreie Eisenchloridlösung mit überschüssigem Kalkwasser oder Zuckerkalk zu fällen; der hellledderbraune Niederschlag wurde mit Kalkwasser gewaschen (um eine Zersetzung durch das Wasser zu vermeiden), rasch und vor Kohlensäure geschützt filtrirt, ausgepresst, schnell getrocknet und geglüht. Der Rückstand ist dunkelbraun, leicht zerreiblich und giebt ein braunes Pulver — gegenüber dem harten und schwer zu dunkelrothem Pulver zerreiblichen Glührückstande von reinem Eisenhydroxyd — und wird vom Magneten stark angezogen [1]). Seine Zusammensetzung fand ich $= CaO, Fe_2O_3$, wobei ich bemerke, dass ich, um bei der Analyse vollständige Trennung zu sichern, die Zersetzung der essigsauren Lösung durch Kochen benutzte. Die Bariumverbindung erhielt ich durch Fällen der Eisenchloridlösung mit Barytwasser als hellbraunen Niederschlag, der, wie das Kaliumferrat behandelt, ebenfalls einen braunen, magnetischen Rückstand lieferte. Eine durch Auspressen von der Flüssigkeit möglichst befreite Probe verlor nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 5 Mol. Wasser. Beim Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag zersetzt.

Besonders leicht lässt sich das Magnesiumferrat MgO, Fe_2O_3 darstellen. Man braucht nur eine möglichst neutrale Lösung von Eisenchlorid so lange mit frisch geglühter Magnesia zu versetzen, die mit Wasser zu einer Milch angerührt ist, als man die pulverige Magnesia in den flockigen Niederschlag übergehen sieht, welcher hierbei hellledderbraun wird; reiner erhält man die Verbindung, wenn man eine verdünnte Lösung der äquivalenten Mengen von $MgSO_4$ oder $MgCl_2$ mit Kali- oder Natronlauge mischt und zuletzt vorsichtig so viel zu-

[1]) Ich bediente mich eines kleinen Magneten, welcher auf reines Eisenoxyd durchaus nicht einwirkte.

setzt, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Die gewaschene oder nur ausgepresste und sogleich geglühte Verbindung liefert zusammen gesinterte, zimmtbraune Stücke, die stark vom Magneten angezogen werden; wenn der mit Wasser gewaschene Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben wird, so liefert er beim Zerreiben ein hell-röthlich-braunes Pulver, das beim Glühen kaum seine Farbe ändert. Beim Erhitzen auf 75° bleibt das Gewicht constant; bei 100—120° entweichen 6.1 pCt. Wasser und beim Glühen noch 20.3 pCt. Im Ganzen sind also 4 Mol. Wasser vorhanden (ber. 26.5); wäre der Niederschlag ein Gemenge der beiden Hydroxyde wie sie einzeln durch Fällen unter gleichen Umständen erhalten werden, so hätten nur 3 Mol. (oder 23.5 pCt.) Wasser entweichen können [1]).

Manganoxydulferrat erhält man durch Vermischen der chlorfreien Lösung äquivalenter Mengen $MgCl_2$ und Fe_2Cl_3 als schwarzbraunen Niederschlag, der mit ausgekochtem Wasser gewaschen und bei möglichstem Ausschluss der Luft gepresst und geglüht, einen braunschwarzen, stark magnetischen Rückstand giebt. Ein schwacher Magnet trägt Plättchen von 1 qcm Oberfläche.

Die Zinkverbindung liess sich nicht wie die vorhergehenden darstellen. Ich erhielt beim Glühen des Niederschlags einen nicht magnetischen Rückstand von rothem Pulver. Als ich jedoch ein Gemisch von äquivalenten Mengen $ZnCl_2$ und $FeCl_2$, (erhalten durch Sättigen gleicher Mengen verdünnter Salzsäure mit Zinkstaub und Eisendraht) mit Kalilauge ausfällte und so lange mit Luft schüttelte bis kein Eisenoxydul mehr vorhanden war, blieb der Niederschlag auch beim Glühen hellbraun und wurde vom Magneten angezogen. — Diese grössere Schwierigkeit der Darstellung glaubte ich durch die geringe Basicität des ZnO erklären zu können, weil ich fand, dass aus den Lösungen von $ZnCl_2$ alles Zink schon durch MgO ausgefällt wird; doch stimmt hiermit das später aufgefundene Verhalten des Zinkoxydes zum Eisenoxyd nicht überein.

Endlich habe ich noch die Nickeloxydulverbindung NiO, Fe_2O_3 durch Fällen und Glühen dargestellt. Der Niederschlag ist schmutzig lederbraun, getrocknet und zerrieben röthlich ochergelb — der Rückstand besonders stark magnetisch. —

Mit den sogenannten isomorphen basischen Oxyden RO ist indessen die Reihe der magnetischen Eisenoxydverbindungen noch nicht

[1]) Auch bei den folgenden durch Fällung erhaltenen Niederschlägen kann nur der Wassergehalt eventuellen Aufschluss darüber geben, ob ein Gemenge oder eine Verbindung vorliegt. In vielen Fällen muss aber der Wassergehalt der einzelnen Hydroxyde zuvor einer Revision unterworfen werden. Beim Nickelhydrooxydul z. B., welches nach Schaffner bei 100° auf $4NiO\ 5H_2O$ enthält, ist nicht bekannt, ob es, im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet, bei 100° schon Wasser verliert.

abgeschlossen. Stärker magnetisch fast als eine der vorher erwähnten ist das Kupferoxydferrat CuO, Fe_2O_3. Diese Verbindung bildet sich auffallend leicht. Sogar geglühtes schwarzes CuO zersetzt ziemlich schnell eine neutralisirte Eisenchloridlösung und geht in den sich ausscheidenden, bräunlich gelben Niederschlag ein. Wird die Lösung äquivalenter Mengen von Fe_2Cl_3 und $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ vorsichtig durch Kalilauge zersetzt, so dass die Flüssigkeit kein Kupfer mehr enthält, so erhält man einen voluminösen, schmutzighellledérbraunen Niederschlag, der im Vacuum über Schwefelsäure braun wird, und ein zimmtbraunes Pulver liefert, welches 5 Mol. Wasser enthält, von denen eins schon bei 120° entweicht; der geglühte, etwas gepulverte Rückstand ist braunschwarz und giebt ein nelkenbraunes Pulver (frei von Cu_2O). Auch mit Bleioxyd erhält man auf analoge Weise eine magnetische Verbindung.

Bequemer aber ist das magnetische Kupferoxydferrat durch Glühen von äquivalenten Mengen der salpetersauren Salze zu erhalten. Man löst 3 Theile Kupfer und 5 Theile Eisen zusammen in Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und erhält den Rückstand einige Zeit in heller Rothgluth; das rückständige schwarze Pulver wird vom Magneten so stark wie Eisenpulver angezogen. Doch selbst dieser geringe Umweg ist überflüssig. Man braucht nur oxydulfreies Kupferoxyd mit der doppelten Menge von fein gepulvertem Caput mortuum innig gemischt und auf den Boden eines Platintiegels zusammengedrückt einige Zeit in heller Rothglühhitze zu erhalten, so wird die Masse braunschwarz, sintert etwas zusammen und ist stark magnetisch. Uebereinstimmend hiermit liefert ein Gemisch von 3 Theilen gelbem Bleioxyd mit 2 Theilen Caput mortuum eine stark zusammengebackene Masse, die so stark magnetisch ist, dass ein kräftiger Lamellarmagnet Stücke von 0.3 g Gewicht, die die Polkante an einem Punkte berühren, festhält. Hiernach kann es uns nun nicht mehr verwundern, dass auch Gemenge von Magnesia oder Zinkweiss mit Caput mortuum bei anhaltender Rothglühhitze allmählig hellbraun und magnetisch werden. Die Anwendung höherer Hitzegrade bei Abschluss reducirender Einwirkungen behalte ich mir noch vor. Schliesslich kann ich noch constatiren, dass auch die Verbindungen des Eisenoxyds mit den Alkalien magnetisch sind. Dass Kalium- und Natriumcarbonat durch Eisenoxyd in der Glühhitze zersetzt werden, ist durch Mitscherlich und durch v. Salm-Horstmar bekannt, nicht aber erwähnt, dass die erhaltenen Verbindungen magnetisch seien. Ich glühte daher ein Gemenge von Eisenoxyd mit der äquivalenten Menge entwässerter Soda; die Farbe wurde bald grünlichgelb und die etwas gepulverte Masse wird vom Magneten direct angezogen.

Ich bin im Begriff, das hier Mitgetheilte in Manchem zu ergänzen und nach verschiedenen Richtungen weiter zu verfolgen. Durch diese

vorläufige Mittheilung mir das Vorrecht hierzu gesichert zu sehen, muss mir um so werthvoller sein, als ich hier eine Aufgabe gefunden habe, zu deren Lösung selbst die geringen Mittel ausreichen, über die ich augenblicklich verfügen kann.

---

387. Zd. H. Skraup: Ueber Cinchonin und Cinchonidin.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten habe ich (Diese Berichte XI, 311) gelegentlich einer Mittheilung über Hydroderivate des Cinchonins aufmerksam gemacht, dass diesem nicht die übliche, sondern die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$ zukommt und die Wahrscheinlichkeit ausgesprochen, dass ein gleiches für das Cinchonidin gelten könnte, sowie dass die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat wahrscheinlich analoge Produkte giebt wie die des Cinchonins.

Diese Vermuthung hat sich vollauf bestätigt und ich erlaube mir im Nachstehenden die hauptsächlichsten Resultate mitzutheilen, die ich theils allein, theils in Gemeinschaft mit Hrn. G. Vortmann sammelte und die im Juliheft der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien ausführlicher dargelegt sind.

Das Cinchonin hat unzweifelhaft die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$.

Als Mittel vieler sehr gut übereinstimmender Analysen verschiedener Fractionen aus verschiedenen Cinchoninsorten wurde erhalten:

Cinchonin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O$
C	77.33 pCt.	77.55	77.92 pCt.
H	7.68 -	7.48	7.79 -
N	9.87 -	9.53	9.09 -

Platinsalz.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2PtCl_4$
C	32.14 pCt.	32.25	33.28 pCt.
H	3.56 -	3.39	3.61 -
Pl	27.77 -	28.01	27.46 -
Cl	30.15 -	30.13	29.54 -

Neutrales Sulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O$	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O$
SO_4H_2	13.32 pCt.	13.57	13.06 pCt.
H_2O	5.17 -	4.99	4.80 -

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)H_2SO_4$	$(C_{20}H_{24}N_2O)H_2SO_4$
C	62.81 pCt.	63.16	64.00 pCt.
H	7.01 -	6.93	7.20 -

Neutrales Chlorhydrat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl+2H_2O$	$C_{20}H_{24}N_2O.HCl+2H_2O$
Cl	9.73 pCt.	9.70	9.33 pCt.
H_2O	9.86 -	9.82	9.72 -
Alkal.	80.56 -	80.29	80.97 -

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl$	$C_{20}H_{24}N_2O.HCl$
C	68.56 pCt.	68.98	69.68 pCt.
H	7.10 -	6.96	7.25 -

Neutrales Jodhydrat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.JH+H_2O$	$C_{20}H_{24}N_2O.JH+H_2O$
JH	29.15 pCt.	29.10	28.19 pCt.
H_2O	4.13 -	4.10	3.96 -
Alkal.	66.73 -	66.81	67.84 -

Zahlen, welche eines Commentars wohl nicht bedürfen.

Dem Cinchonin ist stets eine zweite Base beigemengt, von der es nur sehr schwer befreit werden und die andererseits durch fractionirte Krystallisation gleichfalls nur unvollständig von ersterem getrennt werden kann. Sie ist identisch mit dem Hydrocinchonin von Caventou und Willm, ich benenne sie jedoch Cinchotin um Irrungen mit den Hydroderivaten des Cinchonins vorzubeugen, mit denen sie nicht identisch ist, obgleich ihre Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2O$ von der des Cinchonins nur um ein Plus von 2H abweicht. Sie unterscheidet sich insbesondere von dem krystallisirten Hydroprodukt, das ich früher einmal als Dihydrodicinchonin beschrieb, abgesehen von dem schon Mitgetheilten, dadurch, dass sie ein neutrales Sulfat giebt, das in spröden, zugespitzten Prismen erscheint, die $11\frac{1}{2}$, ganz unverwittert vielleicht 12 Mol. H_2O enthalten, während das Sulfat des Hydroproduktes in langen, haarfeinen, weichen Krystallen anschiesst mit 2 Mol. Krystallwasser, die nach dem Trocknen sehr rasch wieder angezogen werden. Zorn, der dieses sowie das entsprechende Alkaloid zuerst darstellte, fand das Sulfat wasserfrei. Ausserdem wird das Cinchotinsulfat von MnO_4K in der Kälte sehr schwer, das Dihydrodicinchoninsalz aber mit grosser Leichtigkeit angegriffen.

Es gelingt ferner durch blosse fractionirte Krystallisation des Cinchoninsulfats oder auch -tartrates eine Trennung der Art zu bewerkstelligen, dass einzelne Fractionen weit weniger Cinchotin ent-

halten als das Ausgangsmaterial, andere viel mehr. Es zeigt sich dies bei der Oxydation derselben mit $KMnO_4$, das Cinchonin rasch oxydirt, das Cinchotin aber in der Kälte kaum angreift. So wurden u. A. aus einem Cinchonin des Handels, das ursprünglich 10 pCt. Cinchotin lieferte, Fractionen hergestellt, die 2 pCt., und andere, die bis 80 pCt. desselben enthielten, und die bei den letzteren verbrauchten Mengen an $KMnO_4$ sind weit kleiner, als die Gleichung von Hesse,

$$C_{20}H_{24}N_2O + 2MnO_4H = C_{20}H_{26}N_2O + 2MnO_2 + 4O$$

der das Cinchotin (Hydrocinchonin von Caventou und Willm) als ein bei der Oxydation des Cinchonins aus letzterem erst entstandenes Hydroderivat ansieht, erfordern würde. Bei der Oxydation des Cinchonins wird neben Cinchotenin reichlich Ameisensäure und sonst keine Spur einer anderen flüssigen Fettsäure gebildet und die zur Beendigung des Prozesses nothwendige Menge an $KMnO_4$ steht im Einklang mit der Gleichung

$$\underbrace{C_{19}H_{22}N_2O}_{\text{Cinchonin}} + O_4 = \underbrace{C_{18}H_{22}N_2O_3}_{\text{Cinchotenin}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}}.$$

Schwerlösliche Körper saurer Natur bilden sich bei vorsichtigem Operiren nicht, sondern erst bei tiefer eingreifender Oxydation, ihr Auftreten steht mit dem theilweisen Verschwinden des Cinchotenins im Zusammenhange und müssen daher die von Caventou und Willm, viel eingehender aber von H. Weidel studirten Säuren, die vom Cinchonin abstammen, als Derivate des Cinchotenins angesehen werden und es liegt deshalb auch kein Grund vor, sie mit O. Hesse als Abkömmlinge des Cinchonicins zu betrachten.

Das Cinchonidin ist, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. G. Vortmann feststellte, genau so wie das Cinchonin nach $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt.

Freie Base.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O$
C	77.47 pCt.	77.55	77.92 pCt.
H	7.91 -	7.48	7.79 -
N	9.88 -	9.53	9.09 -

Platinsalz.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HCl)_2PtCl_4$	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O.(HCl)_2PtCl_4$
C	32.20 pCt.	32.25	33.28 pCt.
H	3.67 -	3.39	3.61 -
Pt	27.87 -	28.01	27.46 -
Cl	30.09 -	30.13	29.54 -

Ebenso gut stimmen die Analysen des neutralen Chlorhydrates und Sulfates zu der obigen Formel des Alkaloides.

Bezüglich des Sulfates sei noch bemerkt, dass eine Reihe von Eigenthümlichkeiten, die dem entsprechenden Salze des Homocinchonidins zukommen sollen, beim Cinchonidinsulfate auch beobachtet werden. Ein Vergleich war nicht möglich, da Homocinchonidin nicht beschafft werden konnte.

Es sei bezüglich dieser und der anderen Details auf die demnächst erscheinenden ausführlicheren Mittheilungen verwiesen und nur angeführt, dass auch das Cinchonidinsulfat sein Wasser an der Luft fast vollständig verlieren und beim Trocknen nahezu hornartig einschrumpfen kann. Die bisher bekannt gewordenen Thatsachen[1]) sind demnach unzureichend, die Individualität des Homocinchonidins zu erweisen und ehe nicht prägnante Unterschiede zwischen diesem und dem Cinchonidin bekannt werden, hat die Vermuthung, es sei nichts anderes wie die letztere Base, wohl einige Berechtigung.

Die Oxydation des Cinchonidins, genau so vorgenommen wie die des Cinchonins, liefert ganz entsprechend meiner Vermuthung Ameisensäure und einen dem Cinchotenin isomeren und äusserst ähnlichen Körper der linksdrehend ist, erst bei 256° schmilzt und Cinchotenidin bezeichnet werden soll. Aus Wasser schiesst er mit 3 Mol. H_2O an und hat, wie das Cinchotenin, gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und eines Phenols.

Der Umstand, dass, wie Weidel nachwies, die niederen Oxydationsprodukte des Cinchonins mit denen des Cinchonidins identisch sind, für das Cinchotenin wenigstens aber der Zusammenhang mit der Cinchoninsäure Weidel's mehr als wahrscheinlich gefunden wurde, erregt die Hoffnung, dass bei weiterer Spaltung der beschriebenen Zersetzungsprodukte ein Einblick in die Isomerieverhältnisse geboten wird, vorausgesetzt, dass nicht eine bloss physikalische Isomerie stattbat. Ich beabsichtige zu untersuchen, ob die Formeln des Chinins und Conchinins einer Abänderung bedürftig sind, sowie die von mir zuerst klar gelegte Reaction gemässigter Einwirkung des $KMnO_4$ auch auf diese zwei Körper auszudehnen. Die weitere Untersuchung des Cinchotenins und Cinchotenidins möchte ich gerne mir nach jeder Richtung vorbehalten wissen, aus welchem Grunde ich auch für heute auf die immerhin ungewöhnlichen Oxydationsvorgänge, bei denen unter Abspaltung einer CH_2 Gruppe ein Eintritt von 2 O erfolgt, nicht weiter eingehe.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben, Juli 1878.

---

[1]) O. Hesse, *Diese Berichte* X, *2156*; XI, *1164*.

388. O. Hesse: Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Formel des Cinchonins wird jetzt bekanntlich auf Grund der Untersuchungen Hlasiwetz' und Gerhardt's zu $C_{20}H_{24}N_2O$ angenommen, während früher Laurent dafür $C_{19}H_{22}N_2O$ aufstellte. Nach Letzterem soll das Cinchinonplatinsalz bei 100° noch 1 Mol. H_2O zurückhalten, das es erst gegen 200° entlasse. Indess ist das bei 100° getrocknete Platinsalz stets wasserfrei und da nun Laurent's Zahlen für Pt zur Formel $C_{20}H_{24}N_2O$, H_2PtCl_6 passen, so ist in Anbetracht der sicheren Bestimmungsweise des Platins nur eins von den zwei Dingen möglich: entweder verbrannte Laurent sein Cinchonin nicht vollständig oder er wandte ein unreines Präparat an.

Meine Analysen von Cinchonin ergaben mir an

	a	b	c	d	e	f
C	78.83	78.81	78.91	78.17	78.2	78.0
H	7.52 — 7.78.					

Der Wasserstoffgehalt stimmt also mit den bezüglichen Resultaten Skraup's überein, während der Kohlenstoffgehalt von mir durchgehends wesentlich höher gefunden wurde. Die Formel mit C_{20} verlangt 77.92 pCt., C_{19} 77.55 pCt. C.

Der Platingehalt des bei 100° getrockneten Platinsalzes, aus den Präparaten a — e erhalten, wurde zu 27.35 — 27.50 pCt. gefunden. Die Analysen b und c beziehen sich auf Cinchonin, welches vor etwa 2 Jahren von mir aus käuflichem, schön krystallisirten Cinchoninsulfat dargestellt war.

Die von mir bis jetzt in diesem Jahre dargestellten Cinchoninsulfate gaben indess Platinsalze, die 27.6—27.8 pCt. Pt (bei 100°) enthielten, also mehr als die Formel C_{20} verlangt doch auch weniger als sich für C_{19} berechnet.

Es mag dieses Resultat vielleicht durch die angewandten Rinden bedingt sein, die wahrscheinlich neben Cinchonin Homocinchonin enthielten. Die Resultate der Schwefelsäure- und Salzsäurebestimmungen bei den betreffenden Salzen, welche aus diesen neuern Präparaten dargestellt wurden, neigen jedoch mehr zur Formel C_{20} als zu C_{19}.

Aus meinen bisherigen Resultaten erkenne ich nun, dass man, um sichere Aufklärung über diese Sache zu erhalten, von den bezüglichen Rinden ausgehen muss und nicht vom käuflichen Präparat.

Aehnliches begegnen wir bei dem käuflichen Cinchonidin, indem dasselbe ebenfalls ein Gemisch ist von ähnlichen Alkaloiden und zwar, vom Chiningehalt desselben abgesehen, aus zwei, dem Cinchonidin mit C_{20} und dem Homocinchonidin mit C_{19}. Die Sulfate dieser beiden Alkaloide krystallisiren bei einer gewissen Concentration der

Lösung zusammen in der Form, die man an einem Homocinchonidinsulfat beobachtet, während andererseits das Homocinchonidinsulfat bei einem gewissen Chiningehalt wieder in Formen des Cinchonidinsulfats aus seiner Lösung anschiesst.

Das Chinin haftet ferner dem Cinchonidin äusserst hartnäckig an, weniger dem Homocinchonidin. Wenn daher ein Gemisch von Chinin, Cinchonidin und Homocinchonidin mit Aether behandelt wird, um das Chinin zu entfernen, so trifft es sich nur zu leicht, dass damit auch das Cinchonidin entfernt wird.

Skraup zweifelt allerdings an der Verschiedenheit von Cinchonidin und Homocinchonidin; zu seiner Beruhigung mag angeführt werden, dass beide Alkaloide in einigen deutschen und amerikanischen Chininfabriken seit einiger Zeit nach Thunlichkeit für sich dargestellt werden. Indess bestehen gegen das Homocinchonidin, das als Sulfat in den Handel gelangt, noch gewisse Bedenken, die zunächst darin gipfeln, dass sich das Homocinchonidinsulfat in der jetzigen Form zur Verfälschung von Chinin, die leider in einigen Gegenden geübt wird, nicht eignet.

Eine einfache Probe, um zu sehen, ob ein gegebenes Cinchonidinsulfat Homocinchonidinsulfat oder wirklich Cinchonidinsulfat ist, bestehen darin, dass man 1 g des fraglichen Salzes in 50 ccm (50 Tbl.) Wasser bei gelinder Temperatur auflöst und diese Lösung auf etwa 1½ Stunden (bei 15—20°) bei Seite stellt. War das Präparat Cinchonidinsulfat, so krystallisiren lange, glänzende Prismen, die in verschiedener Weise, jedoch nicht um einen Punkt gruppirt sind, war es aber Homocinchonidinsulfat, so bilden sich zarte, mattweisse Prismen, die durchgehends concentrisch gruppirt sind. Im Fall ein Gemisch von beiden Salzen vorlag, so bilden sich beide Formen neben einander.

Diese Prüfung gelingt aber nur dann, wenn das fragliche Präparat entweder chininfrei ist oder doch von Chinin höchstens nur Spuren enthält.

---

389. Richard Meyer: Analyse der Mineralquelle „Tenniger Bad" im Somvixer Tobel (Bündner Oberland).

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das „Somvixer Tobel" ist ein wildes, bisher wenig besuchtes Seitenthal des Vorderrheinthales, welches in dieses etwa 7 km unterhalb Dissentis auf der rechten Seite des Rheins einmündet. In demselben entspringen, ziemlich nahe bei einander, 2 anscheinend gleichartige Mineralwässer, von denen das eine schon seit dem sechszehnten Jahrhundert in der Gegend als Heilquelle geschätzt und zeitweilig

zum Baden benutzt wurde. (Siehe Meyer-Ahrens, die Heilquellen und Kurorte der Schweiz p. 462) Auch jetzt befindet sich dort eine, freilich höchst primitive Badeeinrichtung, welche alljährlich von einigen Bewohnern der benachbarten Ortschaften benutzt wird. Das Bad führt den Namen „Tenniger Bad" und hat eine Lage von 1273 m über dem Meeresspiegel.

Wegen eines kräftigen Eisenockers, den sie absetzt, wird die Quelle in den balneologischen Schriften als Eisensäuerling aufgeführt; auch hepathischer Geschmack und Geruch, bezw. Schwefelgehalt wird ihr zugeschrieben (Gamser, die Heilquellen Graubündens p. 107); ihre Temperatur fand Chr. Brügger am 9. August 1858 Abends 6 Uhr 13,1° C., bei einer Lufttemperatur von 15° C. Die Wirksamkeit des Bades gegen chronische Rheumen, Schwächezustände, Haut- und Gelenkaffectionen wird sehr hervorgehoben. („Rhätische Mineralwässer, ausgestellt an der Wiener Weltausstellung von der naturforschenden Gesellschaft Graubündens" p. 27.)

Mit der Analyse der Quelle beauftragt, begab ich mich, behufs Einfüllung des Wassers, am 16. Sept. vorigen Jahres in das Tenniger Bad, in dessen unmittelbarer Nähe sie entspringt. Das in dem Thale anstehende Gestein ist, wo es zu Tage tritt, ein bisweilen von ockerigen Adern durchzogener Talgschiefer. Die Quelle sprudelt mit grosser Gewalt aus dem Rasen hervor und wird von einer hölzernen Rinne aufgenommen, aus der sie in heftigem, mehr als armdickem Strahle herabströmt. Beim Aufhauen des Rasens zeigte sich, dass das Wasser 2 m unterhalb desselben hinfliesst, schliesslich aber aus einer kleinen Höhle hervorquillt, in welcher es reichlich starkverästelte Sinter absetzt. Diese sowohl, wie das unterirdische Bett und die hölzerne Rinne fand ich von einem braunen, ockerigen Schlamm überzogen.

Die Temperatur des Wassers war am Ausfluss aus der 5½ m langen Rinne 14.2° C.; beim Ursprung der Quelle 14.3° C. Die Wassermenge wurde zu ungefähr 175 l in der Minute bestimmt.

Das Wasser ist klar, nicht moussirend, von weichem Geschmack, ohne Geruch. Es zeigt neutrale Reaction; beim Kochen und noch deutlicher beim Eindampfen tritt eine schwache, aber unverkennbare alkalische Reaction ein. — Eisen liess sich nur in sehr geringer Menge nachweisen, während meines Aufenthaltes an der Quelle fast gar nicht; erst über Nacht zeigten Gerbsäure und Gallussäure schwache Reaction. — Schwefelwasserstoff und alkalische Schwefelverbindungen etc. waren nicht vorhanden. Dagegen wurde schon an der Quelle festgestellt, dass das Wasser sehr bedeutende Mengen von Calciumsulfat neben etwas Calciumcarbonat enthält.

Die Bindung der Kohlensäure geschah an der Quelle nach Fresenius mittelst Kalk; die Analyse wurde gleichfalls im wesent-

lichen nach der von Fresenius angegebenen Methode ausgeführt; hier mögen, ohne auf die Einzelnheiten der Arbeit einzugehen, nur die Resultate folgen.

Das specifische Gewicht beträgt 1.002522 bei 10.5° C., bezogen, auf Wasser von gleicher Temperatur. Um eine möglichst gute Controle zu haben, wurde nicht nur die Summe der fixen Bestandttheile direct bestimmt, sondern der fixe Rückstand nach der Wägung mit Schwefelsäure behandelt, diese abgedampft, geglüht und nochmals gewogen. Der so erhaltene Rückstand, welcher alle, im Wasser an flüchtige Säuren gebundenen Basen als Sulfate enthält, ist in der folgenden Zusammenstellung kurz als „Sulfate" bezeichnet.

In 10000 g Wasser wurde gefunden:

Natriumoxyd		0.0847 g
Kaliumoxyd		0.0532
Ammoniumoxyd		0.0273
Calciumoxyd, Total		8.3688
Davon beim Kochen gelöst bleibend		7.6641
Strontiumoxyd		0.0957
Magnesiumoxyd		1.1428
Eisenoxydul		0.0016
Manganoxydul		Spuren
Aluminiumoxyd u. Phosphorsäure		0.0008 g
Schwefeltrioxyd		13.4723
Chlor		0.0049
Siliciumdioxyd		0.1980
Kohlendioxyd Total		1.7182
Organische Substanzen:		
In Alkohol löslich	0.0042 g	1.1130 g
In Alkohol und Wasser löslich	0.0070	
In Wasser	1.1018	
Blei, Kupfer, Zink (?)		Spuren
Arsen (nur im Ocker nachweisbar)		
Salpetersäure		
Trockenrückstand bei 180°		25.1431 g
Sulfate		24 3448

Werden diese Ergebnisse der Analyse in üblicher Weise auf Salze berechnet, und nimmt man zunächst auf die Bestimmung des, beim Kochen gelöst bleibenden Kalks keine Rücksicht, so ergiebt sich:

In 10000 g Wasser:

Chlornatrium	0.00816 g
Kaliumsulfat	0.09844
Natriumsulfat	0.18421
Ammoniumsulfat	0.06943

Calciumsulfat		18.56675 g
Strontiumsulfat		0.16965
Magnesiumsulfat		3.42834
Calciumcarbonat (neutral)		1.29236
Eisencarbonat (neutral)		0.00259
Aluminiumoxyd und Phosphorsäure		0.00076
Siliciumdioxyd		0.19803
Organische Substanzen:		
In Alkohol löslich	0.00424 g	1.11298 g
- Wasser u. Alkohol	0.00697	
- Wasser	0.10177	
Blei, Kupfer, Zink (?), Arsen, Salpetersäure		Spuren
Summe fixer Bestandtheile		25.13170 g
Direct bestimmt		25.1431
Kohlendioxyd, frei		0.57896
		= 293.8 ccm v. 0° u. 760 mm
- frei u. halbgeb.		1.14858 g
		= 582.8 ccm v. 0° u. 760 mm.

Die an flüchtige Säuren gebundenen Basen als Sulfate berechnet,

ergiebt	24.42034 g
direct bestimmt	24.3448

Wird bei der Berechnung die Bestimmung des, durch Kochen nicht fällbaren Kalks berücksichtigt, so ergiebt sich, dass das Wasser eine kleine Menge Alkalicarbonat enthält. Unter der Annahme, dasselbe sei Natriumcarbonat, berechnen sich die folgenden Zahlen:

Natriumsulfat	0.13612 g
Calciumsulfat	18.61281
Natriumcarbonat	0.03589
Calciumcarbonat	1.25849

Die übrigen Zahlen bleiben unverändert. Dieses Ergebniss ist mit der gewöhnlichen Annahme, über die Bindungsweise der salzbildenden Bestandtheile in den Mineralwässern im Widerspruche, nach welcher Alkalicarbonate neben den auch in kohlensäurefreiem Wasser löslichen Salzen der alkalischen Erdmetalle nicht vorkommen können. Es ist gleichwohl mit der oben angeführten Thatsache in Uebereinstimmung, dass das Somvixer Wasser beim Eindampfen schwach alkalische Reaction annimmt. Ich werde sogleich auf diesen Umstand zurückkommen.

Die Analyse charakterisirt das Tenniger Mineralwasser als eine starke Gypsquelle, welche einen nicht unbedeutenden Gehalt an Bittersalz besitzt, und ausserdem durch eine verhältnissmässig bedeutende

Menge von Strontium ausgezeichnet ist, wie sich dieses Metall nur in einer kleinen Anzahl anderer Quellen findet. Es ist dies um so bemerkenswerther, als bisher Strontianmineralien im Bündner Oberlande nur vereinzelt gefunden worden sind.

Auffallend ist der sehr geringe Eisengehalt, welcher selbstverständlich die Frage nach der Entstehung des, von der Quelle abgesetzten Ockers anregt. Der letztere besteht, wie die Untersuchung zeigte, zum grössten Theile aus Eisenoxydhydrat, und enthält ausserdem eine bedeutende Menge organischer Substanzen (ferner die oben erwähnten Spuren von Arsen; einer weiteren Untersuchung wurde er nicht unterworfen). Ob er sich aus der eisenarmen Quelle in sehr langen Zeiträumen absetzte, oder ob er trotz des schwachen Eisengehaltes unter dem Einflusse niederer Organismen ausgeschieden ist, wie es bereits mehrfach beobachtet wurde; oder ob endlich der Eisengehalt der Quelle ein wechselnder und zeitweilig höherer ist als zur Zeit der Fassung des Wassers, könnte nur durch besondere Untersuchungen entschieden werden.

Die ungewöhnlich grosse Menge organischer Substanzen sollte ferner in einer hauptsächlich Sulfate enthaltenden Quelle die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, von löslichen Schwefelmetallen oder anderen sauerstoffärmeren Schwefelverbindungen erwarten lassen, und ihr gänzliches Fehlen ist einigermassen überraschend. Die eingangs erwähnte Angabe über hepathischen Geschmack des Wassers lässt vielleicht, in Verbindung mit der, nach der Analyse unerklärlich erscheinenden Ockerbildung, eine ziemlich starke Variabilität in der Zusammensetzung der Quelle vermuthen. Die alkalische Reaction des Wassers, welche beim Eindampfen entsteht, wurde mehrfach durch besondere Versuche bestätigt. Dampft man bis auf ein kleines Volumen ein und filtrirt dann, so ist die Flüssigkeit schwach alkalisch und enthält, wie sich von selbst versteht, gleichwohl bedeutende Mengen Calcium und Magnesium. Ja selbst wenn man vollkommen zur Trockne bringt und mit Wasser wieder aufnimmt, so zeigt die filtrirte Lösung dieselben Reactionen. Leider stand bei der Ausführung dieser Versuche nur noch eine kleine Menge des Wassers zu Gebote, so dass eine genaue Titrirung des löslichen Carbonates nicht mehr ausführbar war.

Ich stellte nun die folgenden Versuche an: Gypswasser wurde mit einer zur vollständigen Fällung bei weitem unzureichenden Menge Sodalösung versetzt. Es entstand eine Trübung, aber die Lösung zeigte alkalische Reaction. Nach etwa zwölfstündigem Stehen hatte sich Calciumcarbonat körnig abgeschieden, aber noch immer war schwach alkalische Reaction vorhanden. Es wurde dann filtrirt und gekocht; von neuem fand Trübung statt, aber nachdem das meiste Wasser verdampft war, wurde durch Filtration wiederum eine klare,

Calcium enthaltende Lösung von geringer, aber deutlich alkalischer Reaction erhalten. Wendet man statt Gypswasser eine Lösung von Magnesiumsulfat an, so sind die Erscheinungen noch prägnanter. Eine solche bleibt beim Vermischen mit einer ungenügenden Menge Sodalösung vollkommen klar, während natürlich sofort alkalische Reaction eintritt. Auch nach zwölfstündigem Stehen zeigt sich keine Veränderung. Kocht man, so tritt Trübung ein, aber man kann mehrmals zur Trockne bringen, und erhält immer beim Aufnehmen mit Wasser und Filtriren alkalisch reagirende und zugleich Magnesium haltende Lösungen. Die angewandten Flüssigkeiten waren vor den Versuchen ausgekocht; freie Kohlensäure konnte also nicht dabei im Spiele sein, und sie führen daher zu dem Schlusse, dass kleine Mengen von Alkalicarbonaten sehr wohl neben löslichen Salzen der alkalischen Erdmetalle in einer Flüssigkeit bestehen können. Erst durch sehr lang anhaltendes Kochen, oder mehrfach wiederholtes Eindampfen und wieder Auflösen scheint allmählig eine vollkommene Umsetzung einzutreten. Mangel an Zeit nöthigt mich, auf eine weitere experimentelle Untersuchung dieser interessanten Frage zu verzichten.

Schliesslich noch ein Wort über die Bestimmung der Alkalicarbonate in den Mineralwässern. Meines Erachtens sollte dieselbe stets durch directe Titration ausgeführt werden. Viele Analytiker stellen für diesen Zweck gar keinen besonderen Versuch an, sondern nehmen bei alkalischen Wässern einfach die Menge Alkali, für welche andere Säure nicht mehr disponibel ist, als an Kohlensäure gebunden an. Nach Fresenius soll ausser der Totalmenge des Kalks auch die Menge des beim Kochen gelöst bleibenden bestimmt werden. Ich hege einigen Zweifel, dass sich hieraus mit Sicherheit die in Rede stehende Frage beantworten lässt. Wenigstens fand ich, dass der sorgfältig gewaschene Eindampfungsrückstand des Somvixer Wassers, ausser Calciumcarbonat auch Magnesiumcarbonat enthielt, ein Beweis, dass das von mir, nach dem Vorgange von Fresenius, als Sulfat in Rechnung gebrachte Magnesium theilweise als Bicarbonat im Wasser gelöst war. Aus Mangel an Material konnten keine weiteren Versuche in dieser Richtung mehr angestellt werden.

Die Analyse ist schon im vergangenen Winter ausgeführt worden, konnte aber, besonderer Umstände halber erst jetzt mitgetheilt werden.

Chur, 16. Juli 1878.

---

390. W. v. Miller: Ueber Angelikasäuren verschiedenen Ursprungs.

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

R. Meyer hat (diese Ber. XI, 1286) bei Oxydation der Cuminsäure den seltenen Fall directer Hydroxylirung constatiren können. Ich habe schon vor geraumer Zeit eine Hydroxysäure erhalten, die

bei der Oxydation von Valeriansäure mit übermangansaurem Kali ebenfalls durch directe Hydroxylirung entstanden ist.

Neubauer hat schon früher (Liebig's Annalen 106, 63) Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol mit übermangansaurem Kali oxydirt und als Oxydationsprodukt neben Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Buttersäure eine feste Säure erhalten, die bei der Destillation des Oxydationsgemisches mit Schwefelsäure sich im Kühler absetzte. Neubauer hielt diese Säure, welche er in so geringer Menge bekam, dass nur ein Silbersalz dargestellt werden konnte, für Angelikasäure, obwohl die Zahlen des Silbersalzes schlecht auf eine derartige Zusammensetzung stimmten.

Es war mir wenig wahrscheinlich, dass durch den oxydirenden Sauerstoff direct 2 Wasserstoffatome aus der Valeriansäure eliminirt und so Angelikasäure gebildet werde, eher hielt ich es für möglich, dass sich zuerst eine Hydroxysäure bilde, die dann wahrscheinlich bei der Destillation des Säuregemisches mit Schwefelsäure durch Wasseraustritt in Angelikasäure übergehe.

Ich wiederholte die Versuche Neubauers zuerst genau nach dessen Angabe, bekam aber, trotzdem ich grosse Mengen Valeriansäure verarbeitete nur wenig feste Säure. Diese schmolz bei 69.5—70° und erwies sich bei der Analyse als eine Säure von der Zusammensetzung der Angelikasäure (gef. C 59.56, H 8.50; ber. C 60.00 H 8.00).

Bei einem neuen Versuch vermied ich die Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure und destillirte das Oxydationsprodukt nur mit Wasserdampf. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Säuren konnte ich aus dem Rückstand mit Aether ein saures Oel[1]) ausziehen, das ein krystallisirtes Barytsalz gab, dessen Analyse in der That auf hydroxyvaleriansauren Baryt stimmte. (gef. Ba 36.60, ber. 36.92.) Diese Hydroxysäure ist weder identisch mit der α-Methyl- β-oxybuttersäure Rohrbeck's (Lieb. Ann. 188, 229) noch mit der α-Methyl- α-oxybuttersäure Frankland und Duppa's (Lieb. Ann. 136.9). Diese beiden Oxysäuren geben erstere bei der trockenen Destillation, letztere bei Behandlung mit PCl_3 α-Methylcrotonsäure. Es will mir aber nach vorläufigen Versuchen scheinen, dass ein und dieselbe Oxysäure unter verschiedenen Bedingungen Angelikasäuren von verschiedenen Eigenschaften liefere und ich bin eben damit beschäftigt die Oxyvaleriansäuren verschiedenen Ursprungs auf dieses Verhalten zu prüfen.

Die Angelikasäure, die nach der Methode Neubauers entsteht, ist nicht identisch mit einer der bisher bekannten. Ich hielt sie zwar anfangs für Methylcrotonsäure und glaubte, dass die Schmelzpunkte,

[1]) Vor Kurzem ist diese ölige Säure nach langem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum fest geworden.

welche für die Methylcrotonsäure von verschiedenen Forschern so abweichend angegeben werden noch nicht ganz reinen Substanzen angehörten, hoffte desshalb, sie durch oftmaliges Umkrystallisiren auf den Schmelzp. 69.5—70° zu bringen, (s. d. Ber. X, 2036) aber ich musste mich überzeugen, dass die Methylcrotonsäure mit der Säure nach Neubauer nur isomer nicht identisch ist; denn jene, welche ich nach der Methode Frankland und Duppa's darstellte, unterscheidet sich von dieser nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch den Krystallwassergehalt der Barytsalze.

Methylcrotonsaurer Baryt nach Frankland und Duppa enthält 4 Mol. Krystallwasser (gef. 17.93; ber. 17.68), angelikasaurer Baryt nach Neubauer 2 Mol. Krystallwasser (gef. 9.54; ber. 9.70).

Auch die Krystallformen der beiden Säuren, welche Hr. Haushofer zu bestimmen die Güte hatte, bestätigen ihre Verschiedenheit.

Die Methylcrotonsäure von Frankland und Duppa gehört dem asymmetrischen, die Angelikasäure nach Neubauer dem monosymmetrischen System an.

Da Schmidt und Berendes (Liebig's Ann. 191, 94) die Identität der Tiglinsäure aus Crotonöl und der Methylcrotonsäure nach Rohrbeck aus Methylacetessigäther mit der Methylcrotonsäure nach Frankland und Duppa nachgewiesen haben, so ist meine Säure eine neue isomere Säure von der Formel $C_5H_8O_2$. Ausführliche Mittheilungen werde ich in Liebig's Annalen folgen lassen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

---

391. Hugo Schiff: Ueber Conservirung von Trinkwasser.

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

Auf kürzere Zeiträume sich beziehende Beobachtungen über Conservirung von Trinkwasser mittelst Salicylsäure sind bereits früher mehrfach mitgetheilt worden. Als Ergänzung zu einer Angabe von Kolbe über die Unschädlichkeit von salicylsäurehaltigem Wasser (diese Berichte XI, 1382) ist wohl eine Beobachtung über dessen längere Haltbarkeit nicht ganz ohne Interesse. Das florentinische Brunnenwasser enthält reichlich Gyps und organische Substanz, so dass es, zumal bei der hohen Sommertemperatur, leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Fäulniss übergeht. Vor jetzt gerade drei Jahren habe ich einer Flasche dieses Wassers etwa 0.3 pro mille Salicylsäure zugesetzt. Die nur durch Korkstopfen verschlossene Flasche wurde im Laufe dieser Zeit öfters geöffnet um das Wasser zu versuchen und auch heute ist der letzte Rest noch vollkommen geniessbar.

Nach früher von mir gemachten Beobachtungen kann Wasser auch durch eine sehr geringe Menge von Schwefelkohlenstoff vor Fäulniss bewahrt werden. Das Wasser scheint indessen sich mit dem Schwefelkohlenstoff zu einer stabileren, schwefelhaltigen Verbindung umzusetzen. Selbst dann, wenn sorgfältig gereinigter, nur ätherisch riechender Schwefelkohlenstoff angewandt wurde, nahm das Wasser nach einiger Zeit den Geruch des rohen Schwefelkohlenstoffs an und es konnte dieser Geruch auch durch Aufkochen nicht ganz entfernt werden. Zur Conservirung von Trinkwasser kann natürlich an Schwefelkohlenstoff auch nicht im Entferntesten gedacht werden, aber Meerwasser (besser Salzwasser), welches 1 pro mille Schwefelkohlenstoff enthält, giebt eine sehr gute Conservirungsflüssigkeit für balglose Thiere ab und Reisende mögen vielleicht Vortheil daraus ziehen können. Eine Lösung von Phenol in Salzwasser wirkt zwar ebenfalls sehr gut und Phenol bietet, namentlich in warmen Ländern, den Vortheil leichter aufbewahrt werden zu können; aber Phenolwasser wirkt nach einiger Zeit verändernd auf die Farben, was bei Schwefelkohlenstoff nicht der Fall ist. Bei Seethieren, welche zu weiterer Verarbeitung bestimmt sind, ist ferner zu beachten, dass Phenol den schon an und für sich unangenehmen Meergeruch in einer Weise unverändert, dass der Geruch zwar nicht im Geringsten an Fäulnissgeruch erinnert, aber doch weit unangenehmer ist als letzterer. Als ich die den obigen Angaben zu Grunde liegenden Versuche anstellte, war Salicylsäure noch nicht im Gebrauch und ich kann daher nicht sagen, ob diese Säure in der hier angedeuteten Richtung eben sowohl Verwendung finden kann wie Phenol oder Schwefelkohlenstoff.

Turin, Universitäts-Laboratorium.

---

392. Oscar Jacobsen: Ueber die Oxydation der Metaxylolsulfamide.

[Mittheilung aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

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

Eine kürzlich in diesen Berichten (XI, 1326) veröffentlichte Mittheilung von Iles und Remsen zwingt mich, hier noch einmal auf die Oxydation der Metaxylolsulfamide zurückzukommen.

Zuerst haben Iles und Remsen (X, 1044) einen bei 132° schmelzenden Körper, den sie für mein α-Metaxylolsulfamid hielten, mit Chromsäure behandelt. 10 g desselben wurden binnen 10 Minuten so vollständig verbrannt, dass sich beim Erkalten Nichts ausschied und auch durch Aether kein Oxydationsprodukt ausgezogen werden konnte.

Dieser Körper kann, wie ich hervorgehoben habe (XI, 896), weder das erwähnte Xylolsulfamid, noch irgend ein anderes, noch ein Gemenge von mehreren gewesen sein.

Ganz anders fanden Ilse und Remsen (X, 1044) das Verhalten eines bei 110° schmelzenden Amids gegen Chromsäure. Sie erhielten daraus eine bei 235° (nach späterer Angabe bei 247°.5) schmelzende Sulfamintoluylsäure.

Indem sie dann die unrichtige Voraussetzung machten, dass zwei gegen die Sulfamingruppe symmetrisch gestellte Methylgruppen jedenfalls auch beide oxydirt werden müssten, folgerten sie aus den obigen unrichtigen Beobachtungen, dass dem niedriger schmelzenden Metaxylolsulfamid die Formel

$$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.SO_2\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$$

zukomme.

Als ich dann durch verschiedene Umwandlungen die Constitution meiner Metaxylolsulfonsäuren ermittelt und nachgewiesen hatte (XI, 18) dass jene Formel die des α-Metaxylolsulfamids (Schmpkt. 137°) sei, während die Constitution des β-Amids (95—96°) durch die Formel

$$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.SO_2\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3$$

ausgedrückt werden müsse, hielt Remsen (XI, 466, 579) dennoch an dem Resultat seiner Beobachtungen und Folgerungen fest und glaubte durch Oxydation seiner angeblich aus β-Metaxylolsulfamid erhaltenen Sulfamintoluylsäure zu Sulfaminisophtalsäure die Richtigkeit, oder wenigstens die grössere Wahrscheinlichkeit seiner Anschauungsweise „auf eclatante Weise" bewiesen zu haben.

Ich war dadurch zu einer Revision der Remsen'schen Arbeiten genöthigt (XI, 893), welche die völlige Unrichtigkeit derselben ergab. Zu erklären vermochte ich die falschen Resultate Remsen's nur durch die Annahme, dass Dieser mit einem Gemenge beider Metaxylolsulfamide gearbeitet und diejenigen Verbindungen, die er in angenähert reinem Zustande erhielt, gerade auf dasjenige Amid zurückgeführt habe, aus welchem sie nicht entstehen konnten (XI, 903).

Nach einer gleichzeitig zur Veröffentlichung gelangten Mittheilung Remsen's (XI, 889) entsprach diese Annahme den thatsächlichen Verhältnissen. Es war nur eine Verwechslung untergelaufen. Die von Remsen früher für das β-Amid angenommene Formel „muss jetzt mit derselben Berechtigung für das andere Amid angenommen werden" und „die Versuche von Jacobsen liefern uns eine willkommene Bestätigung der Richtigkeit unserer Anschauungsweise".

In Wirklichkeit habe ich indess auf das Verdienst solcher Bestätigung weder durch meine früheren, noch durch die späteren Untersuchungen irgend welchen Anspruch.

Nach jener „Anschauungsweise" wäre es nunmehr das β-Metaxylolsulfamid, dem die Fähigkeit, durch Chromsäure zu einer Sulfamin-

toluylsäure oxydirt zu werden, abgeben müsste — und zwar einerlei, ob ihm die Bezeichnung 1, 2, 3 oder 1, 3, 5 zukomme.

Statt dessen habe ich gefunden (XI, 902), dass das β-Amid in durchaus ähnlicher Weise wie das höher schmelzende α-Amid zu einer Sulfamintoluylsäure oxydirt wird. Aus dieser letzteren erhielt ich eine mit Eisenchlorid sich violett färbende Oxytoluylsäure. Ich habe dargelegt (XI, 903), in welcher Weise Remsen durch Oxydation seines Sulfamidgemenges und durch Schmelzen der umkrystallisirten Sulfamintoluylsäuren mit Kali eine Oxytoluylsäure erhalten konnte, welche von jener Eisenchlorid färbenden Oxytoluylsäure nur noch so wenig beigemengt enthielt, dass der Schmelzpunkt dadurch wenig alterirt, der Säure aber jene Eigenschaft der Violettfärbung ertheilt wurde.

Die Färbung, welche Remsen's Säure mit Eisenchlorid gab, war „nicht sehr stark", aber doch immerhin so stark, dass Remsen an eine Identität dieser Oxytoluylsäure mit derjenigen von Engelhardt und Latschinoff denken konnte (XI, 463). Nachdem ich nachgewiesen und mitgetheilt habe (XI, 897), dass die aus α-Metaxylolsulfamid erhaltene Oxytoluylsäure mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, und dass sie identisch ist mit Schotten's Orthohomoparaoxybenzoësäure, haben nunmehr Iles und Remsen (XI, 1327) ganz dasselbe zu finden vermocht.

In dieser letzten Mittheilung protestirt Remsen dagegen, dass die Sulfamintoluylsäure, welche ihm die mit Eisenchlorid sich färbende Oxytoluylsäure lieferte, unrein gewesen sei. Er schreibt die Färbung einem Gehalt der letzteren an Oxyisophtalsäure zu — ganz vergessend, dass diese überhaupt keine „violette" Färbung (XI, 462) verursachen kann.

Im weiteren Verlauf derselben Mittheilung (XI, 1328) zählt Remsen Beispiele dafür auf, dass ein Gemisch von isomeren Xylolsubstitutionsprodukten oder vielmehr ein Gemisch isomerer Substitutionsprodukte verschiedener Xylole durch Oxydation eine Verbindung liefern könne. Ich verstehe nicht recht, ob Remsen glaubt, dass wirklich z. B. durch Oxydation eines Gemenges von Brom-Metaxylol und Brom-Paraxylol nur eine einzige Bromtoluylsäure entstehe, oder ob er nur die citirten Arbeiten anderer Chemiker den seinigen als ähnlich an die Seite stellen will. Es liegt auf der Hand, dass sie dies nicht verdienen. Wenn zu einer Zeit, wo das Theerxylol noch als einheitliche Substanz galt, aus demselben nicht alle möglichen Derivate, sondern zunächst nur die des in weitaus grösster Menge vorhandenen Metaxylols erhalten wurden, so ist das doch ein ganz anderer Fall, als der, in welchem sich Remsen mit seinen letzten Arbeiten befindet.

Von den dann folgenden dunklen Anspielungen auf Eigenthümlichkeiten der Orthoverbindungen kann ich nur sagen, dass sie mit

Remsen's verkehrter Ansicht von der nothwendig gleichzeitig erfolgenden Oxydation zweier gleich situirter Methylgruppen (X, 1045, XI, 466, XI, 582) schlechterdings nichts zu thun haben.

Zum Schluss macht Remsen aufmerksam (XI, 1328) „auf einen Fehler, 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 angiebt, Sulfaminisophtalsäure, sondern Sulfoisophtalsäure."

Das wäre nun allerdings etwas stark von uns und Jacobsen, — namentlich von Letzterem, denn Remsen glaubte es doch nur (vgl. freilich XI, 464; XI, 580), aber Jacobsen giebt es an.

Im Ernst muss ich indess jene Vergesellschaftung entschieden abweisen. Die von mir beschriebene Säure (XI, 900) ist Sulfaminisophtalsäure, und eine andere Säure bildet sich überhaupt nicht bei der Oxydation des α-Metaxylolsulfamids oder der zunächst daraus entstandenen Sulfamintoluylsäure.

Remsen, mit dessen Angaben die Eigenschaften meiner (allerdings keineswegs aus β-, sondern aus α-Amid entstandenen) Sulfaminisophtalsäure ganz ausnahmsweise gut übereinstimmen, glaubt nunmehr gefunden zu haben, dass die Säure keinen Stickstoff enthalte und dass ihr Bariumsalz viel reicher an Barium sei, als der Zusammensetzung des normalen sulfaminisophtalsauren Salzes entspreche. Auch durch einige Neutralisationsversuche mit dem sauren Kaliumsalz hat Remsen sich überzeugen lassen, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalte.

Meine Sulfaminisophtalsäure enthält selbstverständlich Stickstoff. Aus 0.6820 g des bei 120° getrockneten sauren Kaliumsalzes wurden 0.5230 g Platinsalmiak erhalten, entsprechend 4.82 pCt. Stickstoff (anstatt 4.94 pCt.).

Um ein möglichst basisches Bariumsalz darzustellen, habe ich die Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbarium gefällt. Von dem krystallinisch niedergefallenen und bei 120° getrockneten Bariumsalz wurden 1.1368 g in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. Das geglühte schwefelsaure Barium wog 0.7040 g, entsprechend einem Bariumgehalt des sulfaminisophtalsauren Salzes von 36.41 pCt. statt 36.06 pCt.

Um endlich auch den von Remsen erwähnten Neutralisationsversuch zu wiederholen, habe ich 1.9880 g des sauren sulfaminisophtalsauren Kaliums mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlösung titrirt. Es wurden von letzterer 71.1 ccm verbraucht, während sich 70.25 ccm berechnen.

Sucht man nun nach einer Erklärung für Remsen's neuesten Irrthum, so kommt man in Versuchung, auf den räthselhaften, bei

132° schmelzenden Körper zurückzugreifen, den Remsen anfänglich für α-Metaxylolsulfamid hielt, der aber nach seinen bestimmten Angaben (X, 1044) durch Chromsäure leicht und vollständig verbrannt wurde.

Leider kommt Remsen auf diese Substanz in seinen späteren Publicationen garnicht zurück, sondern beschreibt (XI, 889) nur einige Versuche mit einem wirklichen Gemenge der beiden Xylolsulfamide, wo natürlich der Verlauf der Reaction ein ganz anderer war, als der früher eingehend geschilderte.

Möglicherweise könnte jener zweifelhafte Körper durch übermangansaures Kalium zu der stickstofffreien Säure Remsen's oxydirt worden und nun zum zweiten Male von Remsen mit dem α-Metaxylolsulfamid verwechselt sein.

Da es indess nach allem Bisherigen erlaubt sein wird, an der Existenz jenes durch Chromsäure völlig zerstörbaren Körpers und an der Genauigkeit der betreffenden Schilderung (X, 1044) zu zweifeln, so halte ich es für wahrscheinlicher, dass Remsen wirklich das von mir beschriebene saure sulfaminisophtalsaure Kalium unter Händen gehabt, ja, dass er auch die freie Säure selbst (XI, 464) daraus dargestellt hat.

Als besten Weg zur Abscheidung dieser Säure bezeichnet Remsen das Kochen des Bariumsalzes mit concentrirter Schwefelsäure. Da im Allgemeinen das Kochen mit concentrirter Schwefelsäure für eine Sulfaminsäure nicht unbedenklich ist, habe ich dann die Zerlegung des Silbersalzes durch Salzsäure vorgezogen. Allerdings ist die Sulfaminisophtalsäure gegen heisse Schwefelsäure auffallend beständig, so dass sie z. B. beim Erhitzen mit 75procentiger Schwefelsäure auf 150° nicht verändert wurde. Immerhin ist es denkbar, dass Remsen neuerdings concentrirtere Schwefelsäure als das erste Mal zur Zerlegung seines Bariumsalzes anwandte und aus diesem Grunde früher wirklich Sulfaminisophtalsäure, jetzt aber Sulfoisophtalsäure aus den Salzen der ersteren erhielt.

Jedenfalls glaube ich, dass diese Salze in einer nächsten Publication Remsen's wieder als stickstoffhaltig figuriren werden, wie es sich für Verbindungen geziemt, die nach Remsen's eigener Wahrnehmung (XI, 580) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak entwickeln.

393. Oscar Jacobsen und E. Weinberg: Ueber eine Dibrom-Metaxylolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem kürzlich der Eine von uns über die Monobrom-α-metaxylolsulfonsäure (1, 3, 4, 6) Mittheilung gemacht hat [1]), haben wir jetzt aus dem Dibrommetaxylol eine Sulfonsäure dargestellt, — besonders in der Absicht, diese Säure in eine bromfreie Metaxylolsulfonsäure überzuführen.

Unsere Kenntniss von der Stellung des zweiten Bromatoms im Dibrommetaxylol gründet sich auf die von Jannasch [2]) ermittelte Thatsache, dass durch Einwirkung von Methyljodid und Natrium aus dem Dibrommetaxylol Durol erhalten wird, und auf den von A. Reuter [3]) geführten Nachweis, dass die Methylgruppen im Durol die Stellung 1, 3, 4, 6 einnehmen.

Bei der entsprechenden Constitution des Dibrommetaxylols musste eine daraus gewonnene Sulfonsäure bei der Entbromung entweder die β-Metaxylolsulfonsäure oder die noch nicht bekannte dritte Sulfonsäure des Metaxylols (1, 3, 5) liefern, während die Bildung von α-Metaxylolsulfonsäure von vornherein ausgeschlossen war.

Unser aus völlig reinem Metaxylol gewonnenes Dibrommetaxylol schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz constant bei 72°.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wurde es nur sehr langsam angegriffen, dagegen löste es sich leicht und vollständig beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 70—80°.

Eine sehr dunkle Färbung der Lösung lässt sich nicht vermeiden, doch tritt kein Brom oder Bromwasserstoff auf und die weitere Untersuchung zeigte, dass als einziges wesentliches Produkt eine Monosulfonsäure entsteht.

Diese Dibrommetaxylolsulfonsäure $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3H$ wird schon auf Zusatz einer geeigneten Menge Wasser zu der schwefelsäurehaltigen Lösung fast vollständig in kleinen, wasserfreien Krystallschuppen ausgeschieden. Selbst in reinem Wasser ist sie in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme aber leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung in silberglänzenden Blättchen, welche bei 165° unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Ihr Bariumsalz, $[C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3]_2Ba$, ist sehr schwer löslich und scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung in undeutlich krystallinischen Krusten ab.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1062.
[2]) Ebendaselbst VII, 692.
[3]) Ebendaselbst XI, 31.

Das Natriumsalz $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3Na + 2H_2O$ wird von reinem Wasser in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte aber so wenig gelöst, dass es direct durch Sättigen der rohen Dibromsulfonsäure mit kohlensaurem Natrium und Krystallisiren leicht rein erhalten werden kann. Es bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen.

Das Säurechlorid, $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_2Cl$, wurde gewonnen durch Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid, Waschen mit Wasser, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheidet sich hierbei in farblosen, rhombischen Blättchen aus, die bei 107° schmelzen.

Das Amid, $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_2NH_2$, durch Behandeln des Chlorids mit Ammoniak und Krystallisiren aus Alkohol erhalten, bildet eine aus feinen, wollig verfilzten Nadeln bestehende, lockere Masse. Es ist in absolutem Alkohol gar nicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 220°. Bei etwa 230° beginnt es sich zu zersetzen.

Bei der Analyse wurden 4.08 pCt. Stickstoff und 46.64 pCt. Brom gefunden, statt 3.906 und 46.41 pCt.

Zur Bestimmung der Constitution dieser Dibrommetaxylolsulfonsäure wurde zunächst die Entbromung ihres Natriumsalzes durch Natriumamalgam versucht.

Nachdem die möglichst concentrirte Lösung des Natriumsalzes 14 Tage lang unter häufigem Umschütteln mit zeitweilig erneuertem 1 procentigen Natriumamalgam digerirt worden war, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft. Dabei schied sich zuerst ein noch sehr erheblicher Rest des schwer löslichen Natriumsalzes aus. Der Verdampfungsrückstand der allerletzten Mutterlauge gab mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak ein Gemenge von Amiden, welches einer fractionirten Krystallisation aus verdünntem Weingeist unterworfen wurde. Das bis zuletzt gelöst bleibende Amid bildete feine, biegsame Nadeln, die bei 95° schmolzen und schon in niederer Wärme unter Wasser sich in ölige Tropfen verwandelten. Es stimmte durchaus überein mit dem β-Metaxylolsulfamid.

Zur Gewinnung grösserer Mengen dieses Amids erwies sich die Entbromung des besonders in alkalischer Flüssigkeit schwer löslichen Natriumsalzes als wenig geeignet. Mit besserem Erfolg wurde eine Lösung des bei 220° schmelzenden Dibromsulfamids in Aether-Weingeist direct mit dem Natriumamalgam behandelt. Nach achttägiger, durch häufiges Umschütteln beförderter Einwirkung wurden von der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit Aether und Alkohol verdunstet, dann wieder durch reinen Aether die jetzt vorhandenen Amide ausgeschüttelt und durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist getrennt.

Zuerst schied sich eine geringe Menge des darin sehr schwer löslichen Amids der Dibromsulfonsäure aus. Die nächsten Krystallisationen bestanden wesentlich aus einem anderen Amid, welches sich durch Umkrystallisiren leicht bis zu einem ganz constanten Schmelzpunkt reinigen liess. Es erwies sich als ein Monobrommetaxylolsulfamid. Aus heissem, verdünnten Weingeist wird dies Amid beim Erkalten in sehr langen, biegsamen Nadeln oder, bei grösserer Concentration, als weiche, aus solchen verfilzten Nadeln bestehende, asbestartige Masse abgeschieden. Auch aus grossen Mengen heissen Wassers lässt es sich in schönen, langen Nadeln krystallisiren.

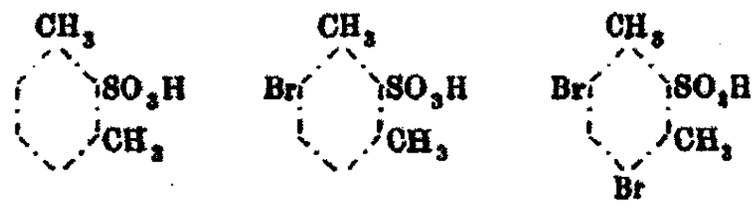
Den Schmelzpunkt fanden wir bei 161° (Quecksilberfaden ganz eintauchend).

0.2903 g dieses Amids gaben 0.2025 g Bromsilber, entsprechend 30.07 pCt. Brom (statt 30.30 pCt.)

Als in verdünntem Weingeist sehr viel leichter löslich, liess sich das zugleich reichlich entstandene bromfreie Amid aus den Mutterlaugen des halb entbromten verhältnissmässig leicht rein gewinnen.

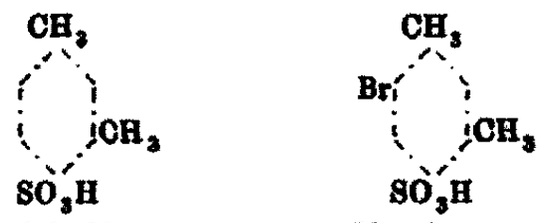
Nach abwechselndem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und aus Wasser wurde sein Schmelzpunkt bei 96° gefunden, der Körper überhaupt an seinen Eigenschaften sicher als β-Metaxylolsulfamid erkannt.

Es ergiebt sich daraus, dass sich in unserer Dibrommetaxylolsulfonsäure die Sulfongruppe zu den beiden Methylgruppen in der Orthostellung befindet. Der Zusammenhang mit den nächst verwandten Xylolderivaten wird also durch folgende Zusammenstellung ausgedrückt:



β-Metaxylolsulfonsäure — Monobrom-β-metaxylolsulfonsäure — Dibrom-β-metaxylolsulfonsäure

Schmelzpunkt der Amide 96° — 161° — 220°



α-Metaxylolsulfonsäure — Monobrom-α-metaxylolsulfonsäure

Schmelzpunkt der Amide 187° — 194°

394. W. Schaumann: Ueber das Paraxylidin.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

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

Schon 1874 hat Jannasch die Reduction des Mononitroparaxylols durch Zinn und Salzsäure bewirkt, dabei aber als Hauptprodukt ein festes, chlorhaltiges Xylidin und nur in geringer Menge eine flüssige Base erhalten, die er mit Wahrscheinlichkeit als das reine Xylidin betrachtete.

Für das nähere Studium dieses reinen Paraxylidins bin ich jetzt ausgegangen von reinem festen Paraxylol (Schmpkt + 15°, Sdpkt. 136—137°), welches nach der von Jacobsen angegebenen Methode aus Theeröl gewonnen war. Ich nitrirte dasselbe in der von Jannasch beschriebenen Weise und reducirte das Mononitroparaxylol (Sdpkt. 234—237°) mittelst Eisenfeile und Essigsäure.

Die Reduction war in wenigen Stunden beendet und konnte dann das essigsaure Salz des Paraxylidins direct in der Flüssigkeit durch eingeleiteten Wasserdampf zerlegt werden, so dass das gesammte Xylidin neben nur wenig wieder entstandenem essigsauren Salz im Destillat erhalten wurde.

Dies Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und eingedampft, dann die Lösung des krystallisirten schwefelsauren Xylidins mit überschüssigem kohlensauren Natrium im Dampfstrom destillirt.

Das Paraxylidin wurde so erhalten als eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, zunächst farblos, aber an der Luft sich allmälig gelblich färbend, in heissem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem viel weniger löslich. Der Siedepunkt liegt bei 220—221°.

Mit Säuren bildet es wohl krystallisirte Salze, welche, wie ihre Lösungen, eine mehr oder weniger ins Röthliche spielende Färbung zeigen. Die Salze lassen sich übrigens nur aus sauren Lösungen krystallisiren; beim Eindampfen ihrer neutralen Lösungen spalten sie sich.

Schwefelsaures Paraxylidin, $[C_6H_3(CH_3)_2NH_2]_2SO_4H_2$, krystallisirt in fast farblosen, harten Blättchen, die häufig zu grossen Warzen gruppirt sind und beim Trocknen leicht zu einem feinen, schuppig krystallinischen Pulver zerfallen. In Wasser ist es einigermassen schwer löslich.

Die Analyse ergab 10.083 und 10.242 pCt. Schwefel (statt 9.412 pCt.).

Salzsaures Paraxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2 . NH_2 . HCl + H_2O$, bildet grosse, glänzende Blätter von schwach rosenrother Farbe. Es ist in Wasser reichlicher löslich als das Sulfat. Bei 100° giebt es

sein Krystallwasser nicht ab; bei 125—130° tritt Wasser auf und es sublimiren feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die anscheinend aus dem wasserfreien Salz bestehen.

Der Chlorgehalt wurde = 20.218 und 20.185 pCt. gefunden (statt 20.225 pCt.)

Das salpetersaure Paraxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2.NO_3H$, krystallisirt weitaus am besten. Beim langsamen Erkalten seiner Lösung entstehen sehr grosse Gruppen gerader, flacher Nadeln, die unter einem Winkel von ungefähr 23° federförmig verwachsen sind. Das Salz ist deutlich rosenroth gefärbt und, wie das folgende, in Wasser weniger leicht löslich als das salzsaure.

Das oxalsaure Paraxylidin, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_2]_2C_2O_4H_2$, bildet derbe, zu Büscheln gruppirte, prismatische Krystalle von schwach rosenrother Farbe.

Die Bestimmung der Oxalsäure ergab 26.931 pCt. statt 27.108 pCt.

Beim Erhitzen des oxalsauren Salzes auf 125—130° wird Wasser abgespalten und es sublimirt das Oxalparaxylidid,

$$[C_6H_3(CH_3)_2.NH]_2.C_2O_2,$$

in äusserst feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in flachen Prismen. Es sublimirt ohne vorhergehende Schmelzung bei 125°.

Acetparaxylidid, $C_6H_3(CH_3)_2.NH.C_2H_3O$, wurde erhalten durch mehrstündiges Kochen des Paraxylidins mit einem gleichen Volumen Eisessig am aufsteigenden Kühler. Es erstarrte beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es ganz constant zwischen 138 und 139°. Die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Aus verdünnterer Lösung scheidet sich die Verbindung in büschelförmig gruppirten, prismatischen Krystallen ab.

Trägt man dies Acetxylidid allmälig in eine kalt gehaltene Mischung von 5 Theilen rauchender und 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure ein, so wird auf Zusatz von wenig Wasser das

Nitracetparaxylidid $C_6H_2.NO_2(CH_3)_2.NH.C_2H_3O$, als krystallinisches, gelbes Pulver ausgeschieden. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet dasselbe eine moosartige Vegetation von schwach gelblicher Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

395. S. M. Losanitch: Ueber die Einwirkung von Kaliumhydrat auf Tetranitrodiphenylharnstoff.

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

In meiner Abhandlung „über die Einwirkung der Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Urethane“[1]) habe ich mitgetheilt, dass Tetranitrodiphenylharnstoff mit Alkalien eine rothe Verbindung giebt, aus welcher durch Säuren der ursprüngliche Körper wieder erhalten werden kann. Es schien mir von Interesse zu constatiren, welche Wasserstoffatome bei dieser Reaction durch Alkalien vertreten werden. In vorliegender Notiz erlaube ich mir über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die erwähnte Tetranitroverbindung Mittheilung zu machen. Die Tetranitroverbindung habe ich durch Auflösen von Triphenylguanidin in Salpetersäure erhalten, wobei ich das Erhitzen bis zur Entwicklung rother Dämpfe fortgesetzt habe.

Tetranitrodiphenylharnstoff, mit alkoholischem Kaliumhydrat übergossen, bekommt eine dunkelrothe Farbe, wobei sich ein Theil mit braunrother Farbe löste. Beim Kochen der Flüssigkeit verwandelt sich der rothe Niederschlag langsam in ein grünglänzendes, schweres, krystallinisches Pulver, das ich mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet habe. Ein Theil von der grünen Verbindung löst sich in Alkohol mit gelber Farbe unter Zersetzung auf. Ueber diese Zersetzung werde ich später mittheilen. An feuchter Luft und besonders in Berührung mit Wasser verwandelt sich die grüne Verbindung in ein rothes Pulver. Die grüne Verbindung hat die Eigenschaft beim Erhitzen unter Explosion sich zu zersetzen, unter Entwickelung von Blausäuregeruch und unter Ausscheidung von Kohle.

Die Analyse dieser grünen Verbindung stimmt ziemlich gut mit der Formel $C_{13}H_6N_6O_9K_2$ überein.

	Berechnet		Gefunden		
C_{13}	156	33.35	32.22	—	—
H_6	6	1.29	1.80	—	—
N_6	84	17.99	17.60	—	—
K_2	78	16.67	17.27	17.50	16.81
O_9	144	30.72	—	—	—
	468	100.00.			

Die Verbindung lässt sich nur schwierig von dem überschüssigen Kali völlig befreien, weswegen die Kaliumbestimmung etwas zu hoch, die übrigen Bestimmungen etwas zu niedrig ausgefallen sind.

[1]) Diese Berichte X, 690. „Glasnik“ 46, 1.

Nach dem sogleich zu beschreibenden Zersetzungsprodukt dieser grünen Verbindung durch Wasser und Säuren glaube ich es als ein Tetranitrodiphenylkaliumcarbamid

$$CO\begin{cases} NK.C_6H_3(NO_2)_2 \\ NK.C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases}$$

ansprechen zu müssen.

Diese Kaliumverbindung verwandelt sich in Berührung mit Wasser in einen rothen, und beim Kochen in einen gelben Niederschlag. Der Niederschlag ist auch in heissem Wasser, aber reichlicher in Alkohol löslich und krystallisirt in dunkelgelben, federartig gruppirten Nadeln, welche im reflectirten Licht einen blauvioletten Schimmer zeigen. Durch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde constatirt, dass diese gelbe Verbindung Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ ist.

	Berechnet	Gefunden
C	39.34	39.26
H	2.73	2.95.

Diese Verbindung schmilzt bei 176° (nach C. Clemm 175° diese Berichte III; nach Gottlieb 185°, vielleicht eine andere isomere Verbindung). In der wässerigen Lösung findet sich das Kalium als Carbonat. Die grüne Kaliumverbindung wird also durch Wasser in folgender Weise zersetzt:

$$CO\begin{cases} NK.C_6H_3(NO_2)_2 \\ NK.C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases} + 2H_2O = 2C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + K_2CO_3.$$

In alkoholischer Lösung zersetzt sich die Kaliumverbindung in ähnlicher Weise.

In ganz anderer Weise wird die Kaliumverbindung durch Säuren zersetzt. Ein sehr geringer Theil zersetzt sich auch in diesem Falle nach der ersten Gleichung, unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von Dinitranilin; aber ein bedeutend grösserer Theil verwandelt sich in einen gelben, amorphen Körper, welcher in Wasser gar nicht, in Alkohol sehr wenig löslich ist. In warmer, concentrirter Salpetersäure löst er sich leicht, ohne rothe Dämpfe zu entwickeln, und aus dieser Lösung krystallisirt er in langen, hellgelben Nadeln. Diese gelbe Verbindung hat sich als Tetranitrodiphenylharnstoff gezeigt. Die Kaliumverbindung wird also durch Säuren nach der folgenden Gleichung zersetzt:

$$CO\begin{cases} NK.C_6H_3(NO_2)_2 \\ NK.C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases} + H_2SO_4 = CO\begin{cases} NH.C_6H_3(NO_2)_2 \\ NH.C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases} + K_2SO_4.$$

Dass sich nur ein geringer Theil der Kaliumverbindung durch Säuren nach der ersten Gleichung zersetzt, habe ich aus der CO_2-

Entwickelung schätzen können. Etwa 0.5 g von der Kaliumverbindung, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, entwickelten nur 4 ccm CO_2.

Diese zwei Zersetzungen der Kaliumverbindung sprechen für die angegebene Formel. Es ist auffallend, dass hier zwei Wasserstoffatome aus der Gruppe NH durch das Kalium vertreten sind.

Tetranitrodiphenylharnstoff verbindet sich auch mit anderen Basen, vielleicht zu ähnlichen Metallverbindungen wie die Kaliumverbindung; aber diese sind so unbeständig, dass ich sie nicht unzersetzt darstellen konnte. So z. B. löst sich Tetranitrodiphenylharnstoff in Kalkwasser mit gelber Farbe und krystallisirt aus dieser Lösung in gelben Nadeln. Sie zersetzen sich aber sofort, wenn sie von der Mutterlauge getrennt werden. In alkoholischem Ammoniak löst sich die Tetranitroverbindung mit gelbrother Farbe; die rothe Lösung verliert aber ihre rothe Farbe auch bei freiwilligem Verdunsten und scheidet die Tetranitroverbindung in gelben Krystallen aus. Trockenes Ammoniakgas absorbirt die Tetranitroverbindung unter Bildung einer rothen Verbindung, welche aber so unbeständig ist, dass schon beim leisesten Erhitzen das Ammoniak entweicht.

Schliesslich erlaube ich mir mitzutheilen, dass sich Tetranitrodiphenylharnstoff in anderer Weise gegen wässerige Kalilauge verhält. Diese Reaction werde ich verfolgen und später Mittheilung darüber machen.

Ueber die Darstellung von Tetranitrodiphenylharnstoff habe ich zu erwähnen, dass es am besten ist, Diphenylguanidin oder Carbanilid in kalter, concentrirter Salpetersäure zu lösen und die Lösung so lange zu erhitzen, als sich rothe Dämpfe entwickeln. Aus dieser Lösung scheidet sich die Tetranitroverbindung ganz rein in langen, hellgelben Nadeln aus, welche blauen oder grünen Reflex zeigen. Bei dieser Darstellung von Tetranitrodiphenylharnstoff, und besonders bei der Anwendung von Triphenylguanidin oder Sulfocarbanilid bildet sich noch ein gelber Körper, welcher in der Salpetersäure gelöst bleibt, und erst aus sehr concentrirter Lösung in kleinen, gelben, kugelförmig gruppirten Krystallen sich ausscheidet. Auf Zusatz von Wasser fällt dieser Körper als gelber, amorpher Niederschlag nieder. Die Stickstoffbestimmung dieses Körpers stimmt gut mit Tetranitrodiphenylharnstoff (berechnet N = 21.42; gefunden N = 21.37). Schmilzt bei 204°. Ob dieser Körper eine isomere Modification des Tetranitrodiphenylharnstoffs ist, oder ob er, wie A. Fleischer und G. Nemes vermuthet haben, ein Tetranitroazoxybenzol ist, werde ich weiter untersuchen. Bei dieser Reaction bildet sich etwas Pikrinsäure.

Am Schlusse meiner Abhandlung „über die Einwirkung von Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Ure-

thane" (diese Berichte X, 690) habe ich als vorläufige Notiz angegeben, dass ich aus Phenylsenföl und Glycerin mit Kalilauge einen weissen, blättrig krystallinischen Körper erhalten habe. Bei der Analyse hat sich aber gezeigt, dass dieser Körper Sulfocarbanilid gewesen ist.

Belgrad, 20. Juni 1878.

Chem. Laborat. d. fürstl. serbischen Hochschule.

---

396. O. Hesse: Zur Kenntniss der Loturrinde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter Loturrinde verstehe ich die Rinde der in Indien einheimischen *Symplocos racemosa*. Da diese Rinde unter verschiedenen Namen bisher beschrieben wurde und zwar an Orten, die nicht Jedermann zugänglich sind, so ist deren Geschichte sehr zu Missverständnissen geeignet.

Pomet und Lemery sprechen zuerst in ihren Werken von einer *écorce d'Autour*. Später erhielt Winckler [1]) diese Rinde unter dem Namen *China nova*, hielt sie aber für *China californica*, welche vordem von Batka [2]) beschrieben worden war. Mettenheimer [3]) machte alsdann auf diesen Irrthum aufmerksam, den auch später Winckler [4]) anerkannte und berichtigte. Bei dieser Gelegenheit machte auch Winckler Mittheilung über die *China nova brasiliensis*, welche bis dahin für verschieden von Batka's *China californica* galt und welche nun Winckler für identisch damit erklärte. Andere Autoren, denen offenbar der Inhalt von Winckler's bezüglichen Mittheilungen nicht ganz klar war, stellten hierauf die Behauptung auf, Winckler's vermeintliche *China californica* sei die Zweigrinde des Baumes, welcher die *China nova brasiliensis* liefere. Nur Martiny wollte dies nicht zugeben und mit Recht, denn Winckler's vermeintliche *China californica* ist so verschieden von Batka's echter Rinde, dass jene Behauptung bezüglich der gleichen Abstammung der fraglichen Rinden unmotivirt erscheint.

Einer weiteren Lesart in Betreff der Abstammung unserer Rinde begegnen wir in Frankreich, denn dort beschreibt Guibonet in seiner *Histoire naturelle des drogues* die *écorce d'Autour* unter dem Namen *China de Paraguatan*. Indess gelang es Guibonet [5]) schliesslich zu zeigen, dass die fragliche Rinde weder die *China de Paraguatan* noch Batka's *China californica* oder Winckler's *China nova brasiliensis*

---

[1]) Repertorium für Pharmacie, 82, 32 (1843).
[2]) Trommsdorff's Journal f. Pharmacie, 7, 29.
[3]) Repertorium für Pharmacie, 89, 345.
[4]) Daselbst, 91, 220.
[5]) Journ. pharm. chim. 33, 5 (1858).

sei noch *écorce d'Autour* heisse, sondern die Rinde, welche vor sehr langer Zeit Della Sudda *écorce de Lotour* oder *Lotur* genannt habe und von der in Indien wachsenden *Symplocos racemosa* stamme. Linné, der gegen 20 Species der Gattung *Symplocos* beschreibt, welche in Indien und Neugranada einheimisch sein sollen, erwähnt die vorbezeichnete Species nicht; sie muss daher erst später aufgestellt worden sein.

Die Loturrinde wurde von Winckler auch chemisch untersucht, wobei es ihm gelang, aus derselben einen eigenthümlichen Bitterstoff auszuscheiden. Derselbe, Californin genannt, war amorph und wie bestimmt versichert wird, kein Alkaloid. Allein in Wiggers Pharmakognosie, 5. Aufl., S. 301, finden wir diesen Stoff irrthümlich als Alkaloid aufgeführt, wofür der Name Autourin als zweckmässig empfohlen wird. Andererseits wird das Californin in den bekannten chemischen Werken von Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. 7, S. 2174 und von Husemann, Pflanzenstoffe S. 864, zwar richtig beschrieben, dagegen zur Darstellung desselben von Batka's *China californica* ausgegangen, die ihn, wie Winckler lang und breit nachwies, nicht enthält.

Winckler gab einen Theil von seiner Loturrinde an Professor Wiggers ab, welch' Letzterem ich eine Probe dieser Rinde verdanke, deren Untersuchung zur Entdeckung dreier Alkaloide führte, welche ich Loturin beziehungsweise Colloturin und Loturidin nenne.

Behufs der Darstellung dieser Alkaloide wird die zerkleinerte Rinde mit heissem Wasser extrahirt, der Alkohol entfernt und der mit Sodalösung im Ueberschuss behandelte Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer nimmt die basischen Substanzen auf, welche an verdünnte Essigsäure und von da nach dem Uebersättigen mit Ammoniak oder Soda an alkoholfreien Aether übergeführt werden, der sie beim Verdunsten zum Theil krystallisirt zurückläßt.

Diesen Rückstand löst man in verdünnter Essigsäure und bringt hiezu, nachdem die Lösung in der Wärme durch Ammoniak neutralisirt worden ist, wässrige Rhodankaliumlösung, wodurch Loturin und Colloturin in Form von Rhodanaten niedergeschlagen werden, während das von Loturidin gelöst bleibt. Der krystallinische mit wenig kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit Soda zersetzt und ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt, welcher die beiden Alkaloide aufnimmt und sie beim Verdunsten in Krystallen zurückläßt. Diese werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissen Alkohol unter Beigabe von etwas Thierkohle vollkommen farblos erhalten. An trockner Luft verwittert sehr rasch der grössere Theil der Krystalle, während einige wenige Krystalle diese Eigenschaft nicht besitzen und im Gegensatz zu den andern ihren Glanz beibehalten. Diese glänzenden,

nichtverwitternden Krystalle, welche leicht durch Auslesen für sich gewonnen werden können, sind das Colloturin.

Wir wollen zunächst bei dem Loturin verweilen, von welchem die in Rede stehende Rinde 0.24 pCt. enthält. Dasselbe krystallisirt aus Aether oder Alkohol in glänzenden, oft sehr langen, glatten Prismen, welche an den Enden meist rechtwinklich abgestumpft sind; an trockner Luft werden diese rasch weiss, undurchsichtig, indem sie verwittern.

Das Loturin löst sich leicht in Aceton, Aether oder starkem Alkohol und krystallisirt daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels. Auch Chloroform löst es leicht, fast gar nicht dagegen Wasser, Ammoniakliquor oder Natronlauge. Wird die wässrige Lösung des Nitrats, Chlorhydrats oder Acetats mit Ammoniak oder Natronlauge vermischt, so erfolgt milchige Trübung derselben und bald scheidet sich das Alkaloid, unter Verschwinden dieser Trübung, in farblosen, platten Nadeln aus. Die alkoholische Lösung des Loturins reagirt basisch und besitzt schwach brennenden Geschmack. Eisenchlorid färbt weder die Base noch die Salze derselben. Bringt man zu der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung des Alkaloids etwas Chlorkalklösung und dann überschüssiges Ammoniak, so entsteht ebenfalls keine Färbung.

Bei 234° (uncorr.) schmilzt das Loturin, sublimirt aber zum Theil schon einige Grade unter dieser Temperatur in farblosen Prismen.

Concentrirte Salpetersäure löst die Substanz beim Erwärmen, jedoch ohne sich damit zu färben. Concentrirte Schwefelsäure löst andererseits das Alkaloid in der Kälte zwar farblos, allein diese Lösung zeigt im reflektirten Lichte intensive blauviolette Fluorescenz. Beim Erwärmen bräunt sich die letztere Lösung und damit verschwindet auch die Fluorescenz.

Besonders bemerkenswerth ist, dass die Auflösungen des Loturins in verdünnten Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure blauviolette Fluorescenz zeigen, die weit intensiver ist als jene der Auflösungen von Chinin, Conchinin oder Diconchinin in verdünnter Schwefelsäure. Diese Eigenschaft kommt jedoch schon den neutralen Loturinsalzen zu. Ist deren Lösung sehr concentrirt, so ist die Fluorescenz wenig bemerklich, nimmt aber bis zu einem gewissen Grade in dem Maasse an Intensität zu, als die Lösung mit Wasser oder Alkohol verdünnt wird.

Das Loturin neutralisirt Salz- oder Schwefelsäure vollständig. Es bildet mit den Säuren Salze, die meist recht hübsch krystallisiren. Darüber wurde insbesondere Folgendes ermittelt:

Salzsaures Loturin bildet zarte, weisse Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösen.

Salzsaures Loturin-Platinchlorid, blassgelber, pulvriger Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich.

Salzsaures Loturin-Goldchorid, schön gelber Niederschlag, der bald nach seinem Entstehen pulvrig wird.

Salzsaures Loturin-Quecksilberchlorid krystallisirt in kleinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche sich leicht in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser lösen.

Jodwasserstoffsaures Loturin, kleine, weisse, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Krystallaggregate, leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Jodkaliumsolution.

Jodwassersaures Loturin-Quecksilberjodid, blassgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln. Wird die kalte, wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Kaliumquecksilberjodidlösung vermischt, so entsteht schon bei grosser Verdünnung der ersteren ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich bald in Krystalle umsetzt.

Sulfocyanwasserstoffsaures Loturin, sternförmig gruppirte, glänzende Nadeln, fast unlöslich in Wasser.

Salpetersaures Loturin bildet äusserst zarte, weisse Nadeln, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen und fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser sind. Es schmeckt, wie die meisten Loturinsalze, anfangs bitter, dann brennend scharf.

Essigsaures Loturin krystallisirt in zarten, weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Chromsaures Loturin, erhalten durch Wechselzersetzung von Loturinnitrat und Kaliumdichromat krystallisirt in schön gelben Nadeln, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen.

Pikrinsaures Loturin. Beim Vermischen der wässrigen concentrirten Lösung von Loturinchlorhydrat mit Kaliumpikratsolution bildet sich eine kleisterartige, aus zarten Nadeln bestehende Fällung von Loturinpikrat. Man erhält dieses Salz in sehr schönen, langen gelben Nadeln, wenn die Loturinlösung sehr verdünnt und erwärmt ist.

Gerbsaures Loturin fällt auf Zusatz von wässriger Tanninlösung zur Auflösung von Loturinnitrat in Wasser in weissen, amorphen Flocken nieder, die sich schwer in Essigsäure lösen.

Phosphorwolframsaures Loturin. Das Alkaloid wird durch Phosphorwolframsäure aus der stark verdünnten, wässrigen Lösung seines Nitrats in weissen, amorphen Flocken gefällt, jedoch unvollständig. Die Fällung ist vollständig auf Zusatz von etwas Salpetersäure.

Colloturin ist zu etwa 0.02 pCt. in der Loturrinde enthalten. Es scheidet sich aus Alkohol in langen, glänzenden, an beiden Enden durch Pyramiden begrenzten Prismen, aus Aether in körnigen Krystallen ab. Die Prismen, welche weiter beobachtet wurden, behalten an trockner Luft ihren Glanz bei. Eine minimale Probe dieser Kry-

stalle, welcher längere Zeit einer Temperatur von 234° ausgesetzt war, sublimirte bei dieser Temperatur. Eine Wiederholung dieses Versuches behufs der Schmelzpunktsbestimmung konnte leider wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden. Ermittelt wurde nur noch, dass die Auflösung des Alkaloids in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure blauviolette Fluorescenz zeigt und dass Goldsolution in der salzsauren Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag giebt.

Loturidin, zu etwa 0.06 pCt. in der fraglichen Rinde enthalten, ist amorph. Es bleibt gelöst, wenn die essigsaure Lösung des Alkaloidgemisches mit Rhodankalium gefällt wird. Die gelbe Lösung wird dann mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Alkaloid bei seinem Verdunsten als zähe, gelbbraune, amorphe Masse zurücklässt. Die Auflösungen des Loturidins in verdünnten Säuren zeigen ebenfalls blauviolette Fluorescenz, welche bei starker Verdünnung dieser Lösungen ganz besonders intensiv zum Vorschein kommt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und fluorescirt dann in Violett; beim Erwärmen bräunt sich diese Lösung. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe.

Das Loturidin reagirt in alkoholischer Lösung schwach basisch.

Mit Salpetersäure bildet es eine amorphe, in Wasser leicht lösliche Verbindung. Das salzsaure Loturidin ist ebenfalls amorph; dessen wässrige Lösung wird durch Platin- und Goldlösung, dichromsaures und pikrinsaures Kalium in gelben, amorphen Flocken, durch Quecksilberchlorid und Tannin in weissen, amorphen Flocken gefällt.

Wegen Mangel an Material muss ich mich leider auf das Vorstehende beschränken. Wie es den Anschein hat, so stehen diese drei Alkaloide in denselben Beziehungen zu einander wie das Cusconin, Aricin und Cusconidin; darüber werden weitere Versuche zu entscheiden haben.

Was nun noch das oben genannte Californin betrifft, so erlaube ich mir darüber noch anzuführen, dass dasselbe zufolge seiner Darstellung, welche Winckler ausführlich beschreibt, nothwendigerweise die essigsauren Salze von Loturin, Colloturin und Loturidin enthalten musste. Es wird daher das Califorin aus der Liste der chemisch einfachen Stoffe zu streichen sein.

---

397. O. Hesse: Notizen über einige Chininsurrogate.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit wurde behauptet, dass die *Alstonia constricta* (Müller), welche in Australien in grosser Menge wächst, in ihrer Rinde Chinin enthalte, das, wie ein Correspondent der Weserzeitung

sagt, offenbar den Zweck habe, diese Pflanze gegen die zerstörende Einwirkung der Schimmelpilze zu schützen. Wie daraus ersichtlich ist, so war die Stimmung jenes Correspondenten in Folge dieser Neuigkeit eine sehr gehobene; die Zukunft wird aber lehren, ob darin nicht ein Rückschlag zu gewärtigen, beziehungsweise ob dieser behauptete Chiningehalt wirklich vorhanden ist. Bis jetzt sind allerdings die bezüglichen Aussichten keine glänzenden zu nennen. Palm[1]) hat nämlich schon vor längerer Zeit die fragliche Rinde chemisch untersucht und daraus den Bitterstoff Alstonin abgeschieden, der weder mit dem Chinin eine Aehnlichkeit hat, noch überhaupt zu den Alkaloiden zählt.

Anscheinend behauptete man einen Chiningehalt für die genannte Rinde, um einer Schwesterrinde derselben, der Rinde von *Alstonia scholaris* syn. *Echites scholaris* besser Concurrenz bieten zu können. Aus letzterer Rinde, die unter dem Namen Ditarinde bekannt ist, stellte bekanntlich Gruppe nach Art des Chinins einen Stoff dar, den er Ditaïn nannte und welcher wie Chinin wirken soll. Zum Zweck der Darstellung dieses Stoffes wird die geeignet vorbereitete Ditarinde mit angesäuertem Wasser ausgezogen und die Lösung mit überschüssigem Alkali behandelt, wobei das Ditaïn sich abscheiden soll.

Ich habe die seiner Zeit von Gruppe eingesandte Ditarinde in der bezeichneten Weise behandelt und zwar das eine Mal mit verdünnter Salzsäure, das andere Mal mit verdünnter Schwefelsäure — also die Säuren angewendet, welche bisher zur Chininextraction empfohlen wurden — auch habe ich in den gelb gefärbten Auszügen auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak Niederschläge erhalten, allein diese Niederschläge bestanden in der Hauptsache aus oxalsaurem Kalk. Alkaloide enthielten diese Niederschläge nicht; diese Substanzen blieben vielmehr in der Lösung.

In welcher Weise nun Gruppe weiter verfährt, um aus einer derartigen Lösung das Ditaïn zu gewinnen, giebt derselbe nicht an. Der Umstand aber, dass Gruppe 2 pCt., nach einer anderen Angabe[2]) 5 pCt. Ditaïn aus der genannten Rinde erhält, während diese thatsächlich nur 0.02 pCt. Ditamin, das in Aether lösliche Alkaloid der Ditarinde, enthält, beweist also, dass das Ditaïn besten Falls nicht mehr als etwa 1 pCt. Ditamin enthalten kann. Es beruht daher auch die neulich von Husemann[3]) aufgestellte Behauptung, Ditaïn sei gleichbedeutend mit Ditamin, sicherlich auf einem Missverständniss. Ueberhaupt ist Ditaïn kein Alkaloid, sondern wie Hildwein[4]) gezeigt hat, nur ein Extract.

---

[1]) Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie 12, 161.

[2]) Report on Centennial Exhibition presented to the American Pharmaceutical Association (1877).

[3]) Archiv für Pharmacie, 212. 488.

[4]) Neues Repertorium für Pharmacie, 32, 561.

Dieses Extract wirkt nun nach den Versuchen von Harnack wie Curare; es dürfte daher wohl die Anwendung des Ditaïns als Fiebermittel nicht ganz ohne Gefahr für den Patienten sein. Wahrscheinlich kommt diese eigenthümliche Wirkung des Ditaïns nicht dem Ditamin zu, von dem es ja nur geringe Mengen enthalten kann, sondern einen zweiten Alkaloid, welches in weit grösserer Menge in der Ditarinde enthalten ist als das Ditamin. Dieses Alkaloid, von mir Echitamin genannt, bildet mit Oxalsäure ein krystallisirbares Salz, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll purpurrother Farbe löst (vgl. Liebig's Annalen 178, 54 und 74). Nach seinen chemischen Reactionen zu urtheilen, ist es vom Curarin bestimmt verschieden.

Auf Java wurde früher zur Heilung von Fiebern ebenfalls Alstoniarinde verwendet, welche aber weder von *Alstonia scholaris*, noch von *Alstonia constricta* abstammt, sondern von *Alstonia spectabilis* [1]). Diese Rinde wird dort Poclé genannt. Scharlée schied daraus 1862 ein Alkaloid ab, welches den Namen Alstonin erhielt, das wir aber, weil dieser Name schon an eine andere Substanz vergeben wurde, Alstonamin nennen wollen. Das Alstonamin unterscheidet sich nach den vorliegenden Angaben vom Ditamin durch seine Krystallisationsfähigkeit, während es in anderen Stücken damit übereinstimmt. Wahrscheinlich steht es zu dem Ditamin in derselben Beziehung wie z. B. das Conchinin zu Chinin.

Ich werde darauf in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Eine andere Rinde, die hier interessiren dürfte, ist die einer abessinischen Rubiacee, der *Crossopteryx Kotschyana* (Fenzl), syn. *Crossopteryx febrifuga* (Afzelius). Die Rinde dieses im Sudan nicht selten anzutreffenden Baumes wird von Aerzten in Chartum wie Chinin gebraucht. Figari Bey, Apotheker in Cairo, behauptete sogar, dass eine in Berlin (?!) ausgeführte Analyse dieser Rinde Chinin ergeben habe.

Diese Rinde, welche ich (sowie die bezüglichen Notizen darüber) Hrn. Flückiger verdanke, ergab bei einem Präliminarversuch, den ich vor mehreren Jahren damit und zwar mit kleinen Mengen Material ausführte, minimale Spuren eines Alkaloids, das kein Chinin war. Die obengenannte Alstoniageschichte bestimmte mich, den Versuch mit einer grösseren Menge Rinde zu wiederholen.

Die Abscheidung des Alkaloids, mit grosser Umsicht und im Wesentlichen nach Stas Methode ausgeführt, ergab von 20 g Rinde 3.6 mg = 0.018 pCt. eines Alkaloids, das von allen Chinaalkaloiden verschieden und jedenfalls der fraglichen Rinde eigenthümlich ist. Der Kürze wegen will ich es Crossopterin nennen.

---

[1]) Wiggers, Pharmakognosie, 5. Aufl. 358.

Das Crossopterin löst sich leicht in Aether und Alkohol und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen farblos, amorph, zurück. Die alkoholische Lösung reagirt basisch. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, damit eine stark bitter schmeckende, farblose Lösung bildend. Diese Lösung giebt mit Ammoniak einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag, löslich im Ueberschuss der Fällungsmittels, mit Natronlauge einen ebensolchen Niederschlag, jedoch anscheinend unlöslich in der Aetzlauge.

Mit Platinchlorid wird ein blassgelber, flockiger Niederschlag, mit Goldchlorid ein schön gelber, amorpher Niederschlag erhalten.

Kaliumquecksilberjodid erzeugt in der salzsauren Lösung einen blassgelben, amorphen Niederschlag.

Das Crossopterin besitzt also die Merkmale eines Alkaloids. Nehmen wir nun an, das Crossopterin wirke so wie im Mittel die Alkaloide einer Chinarinde, welche 3.6 pCt. an Basen enthält, so würden 200 Theile der Crossopteryxrinde erforderlich sein, um einen Theil einer solchen Chinarinde zu ersetzen. Es ist klar, dass bei der gerühmten Wirkung der Crossopteryxrinde noch etwas anderes helfen muss, was sicherlich nur der Glaube an die Wunderkraft dieser Rinde ist. Denn in Wirklichkeit ist diese Rinde nicht viel mehr werth als schlechtes Brennholz.

Was nun den vermeintlichen Chiningehalt der Crossopteryxrinde betrifft, so mag diese Angabe darauf zurückzuführen sein, dass ein wässriger Auszug der Rinde blau fluorescirt wie die Auflösung des Chinins in verdünnter Schwefelsäure. Allein diese blau fluorescirende Substanz lässt sich der basisch gemachten Lösung nicht mit Aether entziehen; sie ist, da dessen Lösung auch nicht durch Phosphorwolframsäure gefällt wird, sicher kein Alkaloid, aber auch nicht Aesculin, wofür es vielleicht gehalten werden könnte. Denn wenn die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, die keine Fluorescenz zeigt, einige Zeit hindurch gekocht und dann mit überschüssigem Ammoniak vermischt wird, so fluorescirt die Lösung anscheinend noch ebenso stark wie anfänglich. Ammoniak, sowie Natronlauge, lassen überhaupt diese Fluorescenz sehr stark zum Vorschein gelangen.

---

398. O. Hesse: Bemerkungen zu Hrn. Rice's Mittheilung über Chinaalkaloide.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In dem April- und Maiheft des amerikanischen Journals „New Remedies" von diesem Jahre bringt Hr. Rice unter dem Titel: „*Our present knowledge of the cinchona alkaloids*" eine längere Mittheilung über Chinaalkaloide, wobei Hr. Rice von den Gebräuchen, welche sonst die Chemiker bei ihren Publikationen beobachten, insofern ab-

weicht, als er die von Anderen ermittelten Thatsachen vorzugsweise unter seinem Namen veröffentlicht.

Natürlich mussten unter diesen Umständen die Angaben der betreffenden Literaturquellen wegbleiben. Allein hierdurch befindet sich der Leser jener Mittheilung, falls er nicht schon mit dem hauptsächlichsten Inhalte derselben durch andere Journale bekannt war, ausser Stande, sich ein Urtheil darüber bilden zu können, worin das Verdienst des Hrn. Rice um die Sache besteht.

Ganz besonders schenkt Hr. Rice seine liebenswürdige Aufmerksamkeit meiner in diesen Berichten, X, 2152—2162, niedergelegten Abhandlung und zwar in einer Weise, dass nun in seinem Artikel die Begriffe „Mein und Dein", welche bekanntlich auch in der chemischen Literatur Geltung haben, nicht mehr klar hervortreten können.

Auch einige Namen werden verändert. Da sich aber die Bezeichnung weiterer Derivate der Chinaalkaloide, die ich später beschreiben werde, an die von mir angewandte Nomenclatur hält, so fürchte ich, dass durch die Abänderungen, welche Hr. Rice vornahm, eine gewisse Collision heraufbeschworen wird.

Uebrigens glaube ich, dass Hr. Rice nicht competent ist, um über diesen Gegenstand ein sicheres Urtheil abgeben zu können. Ich entnehme dies z. B. daraus, dass Hr. Rice in seinem Artikel, S. 108 und 109, in Fig. 4—6 drei Abbildungen giebt, welche die Bilder darstellen sollen, die bei der Einwirkung von einigen Chinidinsalzen auf Bromkalium, beziehungsweise Jodkalium, erhalten werden. Es sind dies, beiläufig bemerkt, überhaupt die einzigen Versuche, welche er ausgeführt zu haben scheint. Diese Abbildungen lehren nun aber, dass diese Chinidinsalze, welche Hr. Rice für Conchininsalze hält, kein Conchinin[1]) enthalten haben.

---

399. K. Buchka: Reduction des Acetophenons.

Vorläufige Erwiderung.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Im 8. Hefte der Berichte des laufenden Jahrganges, S. 934, bespricht Hr. Engler die Resultate meiner Untersuchung über die Reduction des Acetophenons mit Natriumamalgam. Während Emmerling und Engler bei dieser Reduction neben festen Krystallen, die, wie die Analysen ergaben, eine dem Pinakon analoge Constitution hatten, eine bei 202—203° siedende Flüssigkeit, den secundären Aethyl-

[1]) Vor Kurzem sandte mir Hr. Flückiger eine Probe von „Quinidine", welches sich in der Sammlung der alten französischen École de Pharmacie in Strassburg vorfand. Dieses „Quinidine", in der Hauptsache aus Cinchonidin bestehend, enthält ebenfalls kein Conchinin.

benzolalkohol erhielten, war es mir nicht möglich gewesen, dieses zweite Produkt darzustellen. Hr. Engler spricht deswegen die Vermuthung aus, es sei mir unbekannt geblieben, dass er und Emmerling, einer späteren Mittheilung zufolge, neben dem festen Pinakon sehr beträchtliche Mengen des secundären Aethylbenzolalkohols erhielten, und sagt, es sei ihm nicht erklärlich, weshalb ich jenen Alkohol unter den Reductionsprodukten nicht gefunden habe, da ich die näheren Bedingungen nicht mittheilte, unter denen ich die Reduction vornahm. Ich muss mir vorbehalten, hierauf eingehender zu antworten, da ich genöthigt bin, meine Arbeiten auf längere Zeit zu unterbrechen, bemerke aber schon jetzt, dass es mir sehr wohl bekannt gewesen ist, dass Emmerling und Engler weitere Mittheilungen über die Entstehung des Alkohols in den Berichten VI, 1005 machten, und dass ich bei meinen Versuchen genau nach den von den genannten Forschern a. a. O., sowie im IV. Jahrg. d. Ber. 147 gemachten Angaben verfahren bin. Ich habe dabei nur die bei 120° schmelzenden Krystalle erhalten. Hinzufügen will ich noch, dass auch bei weiterer Behandlung dieses Körpers mit Natriumamalgam in wässerig alkoholischer Lösung der Alkohol nicht erhalten wurde, sondern selbst nach wochenlanger Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs die bei 120° schmelzende Verbindung unverändert geblieben war. Falls diese Verbindung wirklich eine pinakonartige Zusammensetzung hat, was Emmerling und Engler annehmen und wofür auch meine Analyse spricht [1]):

	Berechnet für den sec. Alkohol	Berechnet für das Pinakon	Gefunden
C	78.68 pCt.	79.33 pCt.	79.53 pCt.
H	8.19 -	7.43 -	7.98 -

— obwohl die Analysen allein hier nicht entscheiden können — so verhält sich dieselbe demzufolge ganz anders wie das Benzpinakon, das bei Behandlung mit Natriumamalgam Benzhydrol giebt, wie Thörner und Zincke [2]) annehmen, unter vorheriger Spaltung in Benzhydrol und Benzophenon. Während ferner das Benzpinakon dieselbe Spaltung beim Schmelzen erleidet, wie Thörner und Zincke a. a. O. mittheilen, kann das Pinakon des Acetophenons unverändert geschmolzen werden, und destillirt sogar nach Emmerling und Engler [3]), über 200° erhitzt, „zum grössten Theil unzersetzt". Dabei ist auffallend, dass dieses Pinakon einen so niedrigen Siedepunkt haben soll, und ist abzuwarten, falls dieser Verbindung in der That eine pinakonartige Constitution zukommt, ob sich nicht nachweisen lässt, dass dieser niedrige Siedepunkt wie beim Benzpinakon bedingt ist durch ein Zerfallen des Pinakons in gleiche Moleküle Acetophenon und secundären Alkohol.

[1]) Meine Dissertation, Göttingen 1877.
[2]) Diese Berichte X, 1474. [3]) Ebendaselbst IV, 147.

400. F. v. Lepel: Zur Weinverfälschung.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Im Anschluss an meine letzte Mittheilung (diese Ber. X, S. 1875) über die Benutzung des Saftes der *Beta vulgaris* zum Färben des Weines und die Anwendung von Kupfersulfat zu seiner Erkennung habe ich einige Nachträge zu machen. —

Nach Gauthier-Villars soll die *Beta vulgaris* (Dingler's polyt. Journ. 1876, Bd. 222, S. 476) als Weinfärbemittel nur zur Verdeckung des Fuchsins benutzt werden. Ich stellte mir daher die Aufgabe, beide Substanzen neben einander in ihren Reactionen zu studiren und benutze, nachdem ich die Untersuchung beendet zu haben glaube, jetzt auch das Kupfersulfat, wenn sich Fuchsin neben dem *Beta*-Saft findet. Denn die von mir beschriebene Kupfer-Reaction[1]) ist ganz unabhängig von der Anwesenheit des Fuchsins.

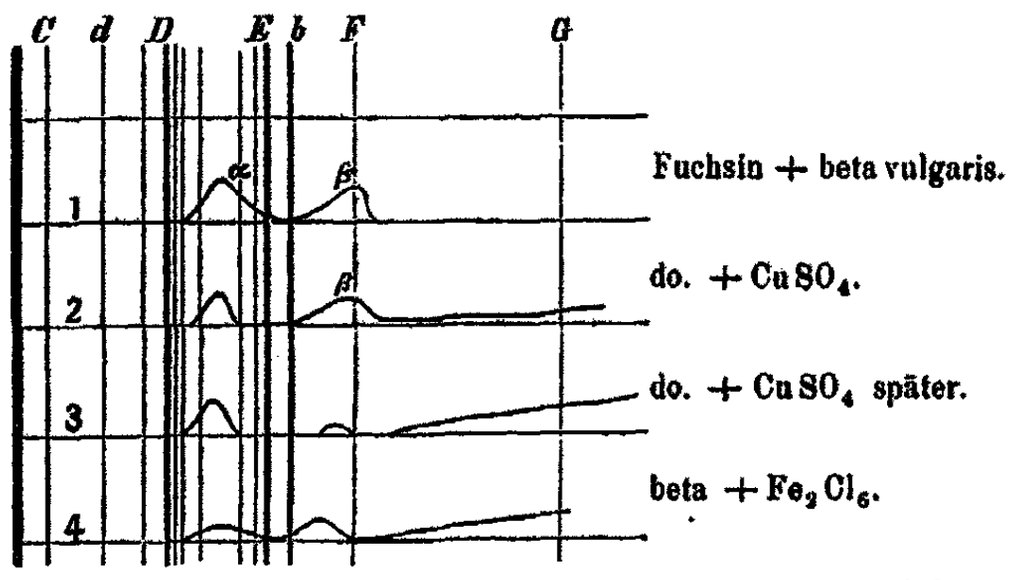
Man könnte es vielleicht vorziehen wollen, von der Eigenthümlichkeit des *Beta*-Saftes Gebrauch zu machen, nach welcher er an Amylalkohol seinen Farbstoff nicht abgiebt, und man könnte dadurch aus dem Farbstoff-Gemenge das Fuchsin absondern und jede Flüssigkeitsschicht für sich untersuchen. Aber nach meinen bisherigen Erfahrungen sehe ich nicht ein, weshalb man durch das Ausschütteln und Abscheiden, womöglich mittelst Scheidetrichter, sich eine grössere Schwierigkeit in der Untersuchung bereiten soll. Jedenfalls ist die Erkennung der beiden Farbstoffe in demselben Reagirglase und ohne weitere Nebenoperationen schneller und ebenso sicher, die Reaction aber viel schöner. Während nämlich bei hinreichender Verdünnung der Probe das Fuchsin einen und die *Beta* zwei Streifen (vgl. diese Ber. X, S. 1876) zeigt, so lässt ein Gemisch beider — auch in Weinproben — zwei Streifen erkennen. Von diesen coincidiren der Fuchsinstreifen und α von dem Pflanzenfarbstoff, β dagegen bleibt in seiner Lage unverändert (Fig. 1). Durch grösseren Zusatz von *Beta*-Saft — und darin liegt, glaube ich, ein Hauptmoment der Täuschung — hat der „Fabrikant" es in seiner Gewalt, den Fuchsinfarbstoff zu verdecken, weil dann β so intensiv wird, dass eine Unterscheidung zweier

[1]) Am Schlusse meiner Publikation deutete ich auf comparative Versuche mit der Kupfer- und der nicht sehr unähnlichen Eisen-Reaction hin und wiederhole nun, dass nur neutrale Salzlösungen angewendet werden dürfen. Dadurch wird aber die Brauchbarkeit der Kupferreaction für einen andern, als den vorliegenden, Zweck in Frage gestellt, so dass ich auf weitere Untersuchungen nicht eingegangen bin. Dass in der That die Kupferreaction in diesem, bei Pflanzenfarbstoffen übrigens seltenen, Falle viel empfindlicher ist, als die des Eisens, beweist Folgendes: Von Fe_2Cl_6 (0.001 g im ccm) ist 1 ccm nöthig zum Hervorbringen der Eisenreaction, während die gleiche Menge Rübensaft von $CuSO_4$ (0.001 g im ccm) nur $\frac{3}{8}$ ccm erfordert. Der Unterschied zeigt sich denn schon in der Farbe und im Spectrum: die erstere ist schmutzig orange beim Eisen und α bleibt selbstständig und wird nur schwächer (Fig. 4).

Streifen unmöglich. Setzt er allerdings zuviel *Beta*-Saft als „Deckfarbe" hinzu, so entsteht eine unverkennbare Fluorescenz nach Ziegelroth, so dass ihm also von selbst die Grenzen gezogen werden.

In meiner Notiz vom October v. J. habe ich das Wesen der Kupferreaction gegen *Beta*-Saft dahin präcisirt, dass beim Erwärmen, auch wenn Weinsäure gegenwärtig ist, der Streifen α sehr schnell unter Aenderung der Farbe von Roth nach Orange verschwindet und dass sich nach einiger Zeit auch der noch übrig gebliebene Streifen β verliert, wobei die Probe gelblichgrün wird. Weil nun das Fuchsin weder vom $CuSO_4$ noch von der Weinsäure, noch von beiden zusammen integrirt wird, so gilt genau dasselbe, wie vorhin, wenn *Beta*-Saft mit ins Spiel kommt.

Man hat also bei der Wein-Untersuchung Folgendes zu beachten. Sofort nach dem Zusatz von $CuSO_4$ zu einer mit Fuchsin und *Beta*-Saft gefärbten Probe[1]) wird der Streifen α viel schwächer und verschwindet nach einiger Zeit ganz (Fig. 2). Dann wird auch β gleichfalls bedeutend schwächer und es bleibt nur der unverkennbare[2]) Fuchsinstreifen. Die Farbe der anfangs hinreichend verdünnten Probe ist jetzt matt violett und der Fuchsinstreifen ist noch nach 24 Stunden deutlich zu erkennen. Will man das allmählige Verschwinden von β noch beschleunigen, so setzt man etwas mehr $CuSO_4$ (2—3 Tropfen auf 3 ccm) zu der Probe (Fig. 3).



In ähnlicher Weise lässt sich auch eine andere Deckfarbe des Fuchsins, der von den Blüthen des Klatschmohns (*Papaver Rhoeas*)

[1]) Es wurde zu den Versuchen Rauenthaler gewählt.

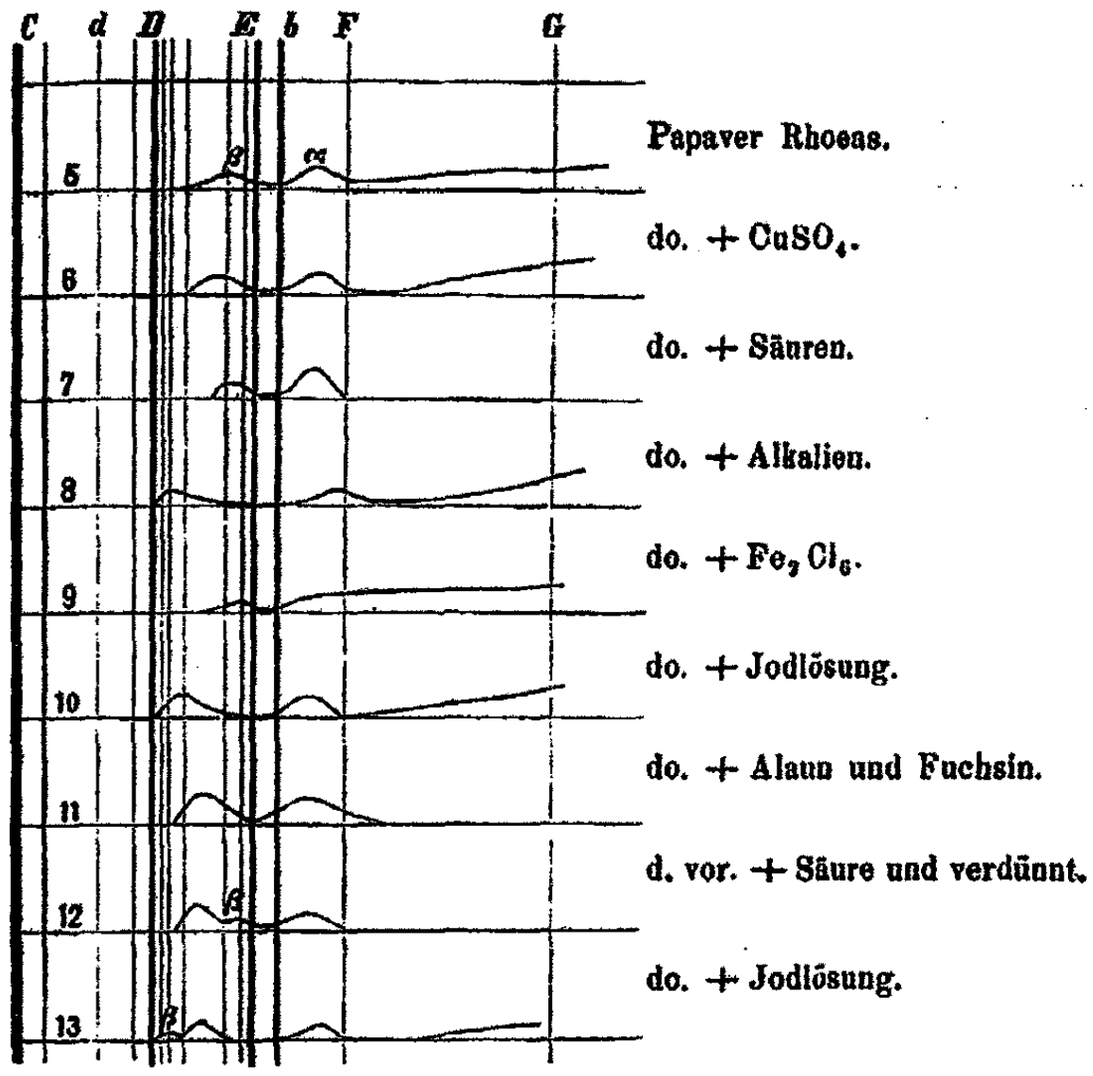
[2]) Bei derartigen Weinuntersuchungen glaube ich die weitere Prüfung, ob der fragliche Absorptionsstreifen von Fuchsin, oder von einem anderen Farbstoff herrührt, unterlassen zu dürfen. Hrn. Vogel's neueste Untersuchungen (d. Ber. XI, S. 1368) über die Wandlungen der Spectra ermahnen freilich eindringlich genug zur Vorsicht beim Urtheil über das Wesen eines Farbstoffs. Aber wir kennen unter den künstlichen und natürlichen Weinfärbemitteln kein einziges, welches mit dem Fuchsin zu verwechseln ist, und werden es, wie mich meine jetzigen Versuche mit Pflanzenfarbstoffen lehren, im Pflanzenreich wohl auch schwerlich finden.

stammende Saft, sehr bequem mit dem Spectroskop neben dem Fuchsin nachweisen. Ich hatte schon im vorigen Sommer Blüthenblätter gesammelt, den Farbstoff aber erst im Winter untersucht und war unsicher, ob er durch Monate langes Liegen eine Veränderung erfahre oder nicht. Nachdem in diesem Frühling die Frage mit frischem Material entschieden ist, kann ich meine Versuche mittheilen.

Die feuerrothen Blumenkronen-Blätter geben beim Zerreiben an kaltes Wasser einen rothen Farbstoff ab, der beim Kochen unverändert bleibt. In concentrirten Lösungen ist die Farbe blutroth, in verdünnteren rosa. Die Absorption reicht im ersten Falle bis D, im letzten beobachtet man zwei verwaschene Streifen, bei E und $\frac{bF}{2}$. Beide hängen zusammen und der schwächere, β, erstreckt sich fast bis D, der stärkere, α, schliesst sich an eine allmählig zunehmende End-Absorption bei G (Fig. 5). Amylalkohol nimmt aus dieser concentrirten Lösung einen Theil des Farbstoffes nach langem Schütteln auf; es bleiben aber die untere Saft-Schicht und der gefärbte Amylalkohol emulsionsartig trübe. Wenn daher *Papaver Rhoeas* neben dem Fuchsin vermuthet wird, so empfiehlt sich die Trennung beider durch Ausschütteln nicht. — Das bei Gegenwart von *Beta vulgaris* so sehr empfindliche $CuSO_4$ reagirt aber gegen *Papaver* wie folgt. Der Schatten β wird stärker und bestimmter und sondert sich als solcher von α selbstständig ab, während zugleich bei G die Absorption zunimmt und die Farbe mehr gelblich wird (Fig. 6). Es entsteht dabei eine geringe Trübung und nach einiger Zeit eine Ausscheidung eines röthlichen Farbstoffes (charakteristisch). Es mag noch zur Charakteristik des Saftes erwähnt werden, dass durch Säuren α verstärkt und β schärfer begrenzt, die Absorption im Blau und Violett dagegen aufgehoben wird (Fig. 7), dass Alkalien die Streifen bez. nach D und F verlegen und eine allgemeine Verdunkelung zwischen diesen Linien und bei G veranlassen (Fig. 8), dass endlich Eisenchlorid den Schatten β erkennen lässt, dagegen α in die starke Endabsorption des Blau und Violett aufnimmt (Fig. 9). Durch Säuren wird die Farbe intensiv rosa, durch Alkalien anfangs blau, dann blaugrau-grünlich und zuletzt gelbgrün, während Eisenchlorid eine intensiv gelbe Farbe veranlasst. Es bleibe auch nicht unbeachtet, dass Alaun Farbe und Spectrum nicht ändert, sondern nur intensiver macht, dass aber Jodlösung eine eigenthümliche Erscheinung zu Wege bringt.

Setzt man nämlich einen Tropfen Jodlösung (0.01 g im ccm) zu einer rosa gefärbten Saftprobe, so entsteht eine starke rosa-violette Farbe. Der Schatten β rückt mit seinem Maximum auf $\frac{D}{2}E$ und ist so scharf von α getrennt, dass auf Eb keine Absorption zu bemerken ist (Unterschied von der Kupferreaction). Dabei ist die Lage von α

unverändert, aber die Endabsorption ist stärker (Fig. 10). Wendet man mehr von dem Reagens an, oder erwärmt man, so verliert sich die rosa-violette Farbe und verwandelt sich mehr und mehr in eine gelbe. Der Streifen β verschwindet dabei und α geht in die End-Absorption über. Bei Gegenwart schwacher Säuren oder von Alaun gilt diese Reaction gleichfalls. Ich benutzte nun mit Erfolg das Jod, um Fuchsin und *Papaver Rhoeas* neben einander zu erkennen.



Der scharfe Fuchsinstreifen bleibt in seiner vollen Intensität stehen, wenn beide Farbstoffe zusammen kommen. Setzt man Alaun zu dem Gemenge, so wird der Fuchsinstreifen verdeckt (Fig. 11) und es entsteht eine schöne Weinfarbe. Oder enthält die Probe statt des Alauns eine Säure, so reicht β, sehr bestimmt begrenzt, über E hinaus und verdeckt gleichfalls einen eventuellen Fuchsinstreifen. Der nach D zu gelegene Theil von β hat aber, wie man auch das Mischungsverhältniss wählen mag, eine vom Fuchsin herrührende Verstärkung (Fig. 12). Setzt man daher zu einer genügend verdünnten Probe von *Papaver*-Saft, Weinsäure und Fuchsin, oder Saft, Alaun, Weinsäure, Fuchsin etwas Jodlösung, so wandert der Streifen β allmählig von E nach D und zeigt nun an der nach E zu gelegenen, also

entgegengesetzten Seite, eine Anschwellung. Dabei wird es auf Eb hell und erst auf $\frac{bF}{2}$ sieht man die Absorption α (Fig. 13). Man beobachtet also den Fuchsinstreifen stets als äusserste Grenzverstärkung des Schattens β und zwar ohne Jod nach D, mit Jod nach E hin gelegen. In einigen, künstlich mit Fuchsin und *Papaver Rhoeas* gefärbten Weissweinen konnte ich auf diese Weise leicht die beiden Farbstoffe nachweisen. —

Die Schärfe und Intensität des Fuchsinstreifens, welche die der *Papaver*-Streifen bedeutend übertrifft, lässt übrigens eine sehr starke Verdünnung zu, und so kann man leicht diese letzteren einige Minuten nach dem Jodzusatz durch H_2O ganz entfernen[1]). So überraschend schön nun auch dies Wandern von β zu beobachten ist, weil die Reaction nicht plötzlich eintritt, so bleibt es doch selbstverständlich, wegen der möglichen Einwirkung auf das Fuchsin nur ein Minimum Jod anzuwenden und nicht zu erwärmen.

Dann aber wird man mit Erfolg die Probe anstellen.

Wieck bei Gützkow, den 21. Juli 1878.

---

401. R. S. Dale und C. Schorlemmer: Ueber das Aurin.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Nachdem wir nachgewiesen hatten, dass diesem Farbstoff die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ zukommt und daher die uns früher gegebene Gleichung seine Bildung nicht erklärt, so haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Reaction, bei welcher er entsteht, aufzuklären.

Zunächst erhitzten wir Oxalsäure mit reiner Phenolsulfosäure und erhielten so neben Aurin, das aber nicht rein zu sein scheint, etwas Ameisensäure und ziemlich viel freie Schwefelsäure. Um die Wirkung der letzteren auszuschliessen, wurde statt der freien Phenolsulfosäure ihr Bariumsalz angewandt und so mehr Ameisensäure erhalten; dasselbe erreicht man, wenn ein Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol erhitzt wird und man allmählich Oxalsäure zugiebt. Dabei entwickelt sich nur wenig Gas, welches aus gleichen Raumtheilen Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd besteht. Die Bildung des Aurins scheint daher nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:

$$3\,C_6H_6O + C_2H_2O_4 = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2\,H_2O.$$

[1]) Man gelangt auch zum Ziel, wenn man wenige Minuten nach dem Jodzusatz die Probe schnell mit Amylalkohol ausschüttelt, wobei der veränderte *Papaver*-Farbstoff dem Fuchsin in das neue Medium nicht folgt.

402. E. A. Grete: Ueber die Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die Frage, ob die Salpetersäure quantitativ in Ammoniak übergeführt werden könne, ist schon von so vielen Seiten experimentell zu beantworten gesucht, dass es fast überflüssig scheinen dürfte, sich abermals mit ihr zu befassen. Ueberblickt man die Resultate der zahlreichen Versuche in dieser Richtung, so ist der weitaus grössere Theil derselben negativ ausgefallen, während unter andern letzthin von Eder[1]) hervorgehoben wurde, dass es nur unter bestimmten Bedingungen und Vorsichtsmassregeln gelingt, die Salpetersäure in alkalischer Lösung mit Zink und Eisen vollständig in Ammoniak überzuführen. Dagegen war es eine allgemein anerkannte Thatsache, dass durch Glühen mit Natronkalk bei weitem nicht aller Stickstoff als Ammoniak erhalten wird. Die grosse Umständlichkeit der bisher anzuwendenden Bestimmungsmethoden bei Anwesenheit höherer Oxydationsstufen des Stickstoffs bewogen mich, etwas eingehender das Verhalten der Salpetersäure beim Glühen mit Natronkalk unter verschiedenen Umständen zu studiren. Zunächst suchte ich durch Zusatz von Eisen- und Zinkfeile zum Natronkalk ähnliche Bedingungen herzustellen, wie sie sich für die Reduction in alkalischer Lösung bewährt haben sollen. Jedoch ging aus zahlreichen Versuchen das Resultat hervor, dass die gewünschte Reduction auf diesem Wege selbst nicht einmal bei Anwesenheit grosser Mengen organischer Substanzen annähernd quantitativ von Statten geht. Nur ein einziges Mal unter 20 Analysen wurde in reinem Salpeter 13.65 pCt. N statt 13.85 pCt. gefunden; alle übrigen für N gefundenen Zahlen bleiben unter 13 pCt. Es geht daher, wie schon bekannt, durch nascirenden Wasserstoff bei Glühhitze immer nur ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak über, ein Vorgang, der sich nach E. Schulze's Bemerkung[2]) bei Anwesenheit von nur wenigen Procenten Salpeter im innigen Gemenge mit organischen Substanzen (wie in Pflanzensäften) bis zum quantitativen steigern kann. Für alle Substanzen mit irgend höheren Salpetergehalt musste aber ein anderes Reductionsmittel versucht werden und ich wählte dazu, gestützt auf einige Beobachtungen, die ich an dieser Stelle übergehen will, Schwefelwasserstoff. Dessen Handhabung wäre nun allerdings eine schwierige gewesen, wenn sich nicht im Xanthogenat ein vortreffliches Mittel dargeboten hätte, den Schwefelwasserstoff im statu nascendi nach Belieben zu verwenden.

Die Reduction des angewandten reinen Salpeters ging im Gemisch mit Xanthogenat und Natronkalk so glatt beim Glühen vor

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 308 u. 311.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 389.

sich, dass fast genau die geforderte Menge Stickstoff 13.85 pCt. als Ammoniak gefunden wurde. Ob das bei der Reaction ebenfalls auftretende Mercaptan von wesentlichem Einfluss ist, habe ich noch nicht festgestellt; dagegen gaben Schwefelmetalle mit Natronkalk und nascirenden Wasserstoff bis jetzt nicht sehr günstige Resultate.

Von grösstem Interesse muss es natürlich sein, auch organische Nitroverbindungen auf dieselbe Weise zu reduciren, und ich hoffe darüber bald Ausführlicheres nebst analytischen Belegen mittheilen zu können.

---

403. E. A. Grete: Ueber die Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Substanzen.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von Hornabfällen und Wolle machte ich die Erfahrung, dass der Forderung einer weitgehenden Zerkleinerung oft nur mit den grössten Opfern an Zeit und Mühe genügt werden kann. Es schien mir daher wünschenswerth, sich nach einer Methode umzusehen, die das gewünschte Ziel möglichst rasch und vollkommen erreichte. Von chemischen Mitteln musste conc. Natronlauge ausgeschlossen werden, da sie während der Lösung zur Entwickelung einer kleinen Menge Ammoniak Veranlassung gab. Von ausgezeichnetem Erfolge war dagegen die Anwendung von conc. Schwefelsäure begleitet. Bekanntlich wird schon in Düngerfabriken die lösende Kraft der Schwefelsäure für organ. Substanzen ausgenutzt und ich fand, dass sie für die Zerkleinerung von Wolle, Horn, Leder u. s. w. mit Zuhülfenahme von Wärme bei quantitativen Bestimmungen vortreffliches leistet. Ueberschüssige Schwefelsäure wird durch Natronkalk leicht in Gyps übergeführt, wodurch die Masse vollkommen trocken wird. So einfach diese Operation an und für sich ist, so erlangt sie dadurch eine weitergehende Bedeutung für die Untersuchung aller stickstoffhaltigen organischen Substanzen überhaupt, weil die Analysen nach obiger Vorbereitung ausgeführt, gewöhnlich höhere Zahlen für Stickstoff lieferten, was besonders für die Eiweisskörper von grösster Wichtigkeit ist. Ebenso haben verschiedene Analysen der Eiweisskörper mit Xanthogenat und Natronkalk bedeutend höhere Zahlen ergeben, eine Thatsache, deren genaueres Studium mich in der nächsten Zeit beschäftigen wird.

Zürich, 22. Juli 1878.

Agriculturchemische Controlstation.

---

404. Rudolf Benedikt: Ueber Pentabromresorcin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Ich habe der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien bereits am 21. Juni eine Abhandlung über Pentabromresorcin vorgelegt, deren Resultate ich auch hier in aller Kürze mittheilen will, da Hr. Claassen im organischen Laboratorium der Gewerbeakademie in Berlin sich mit demselben Gegenstand zu beschäftigen beginnt.

1) Beim Zusammenbringen von Anilin mit Pentabromresorcin bildete sich Tribromanilin und Tribromresorcin:

$$3C_6Br_5HO_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 3C_6Br_3H_3O_2 + 2C_6H_2Br_3.NH_2.$$

Phenol giebt unter gleichen Umständen Tribromphenol.

2) Pentabromresorcin geht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erst in Tribromresorcin, sodann in Resorcin über.

3) Liebermann's Tribromresochinon giebt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Tetrabromdiresorcin:

$$\begin{matrix} C_6Br_2H\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \\ \vdots \\ C_6Br_2H\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \end{matrix},$$

ein in rosenrothen Nadeln krystallisirender neuer Körper. Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht er in eine amorphe, bromfreie Verbindung (Diresorcin?) über, welche bei der Destillation über Zinkstaub Diphenyl giebt.

Wien, am 25. Juli 1878.

---

405. C. Böttinger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

IV. Ueber die Einwirkung von Anilin auf Glyoxylsäure [1]).

Ueber die Einwirkung des Anilins auf die Glyoxylsäure liegen bereits einige Angaben von W. H. Perkin und B. F. Duppa vor. Im Jahresbericht für 1868, S. 525 findet sich die Angabe: Wird eine Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit einer Lösung von oxalsaurem Anilin versetzt, die Flüssigkeit vom oxalsauren Kalk abfiltrirt und das farblose Filtrat längere Zeit sich selbst überlassen oder gekocht, so entsteht ein hellorangegelber Niederschlag. Die Angaben kann ich bestätigen.

---

[1]) Die beschriebenen Resultate habe ich bereits vor einem halben Jahre gewonnen. Ich theile dieselben jetzt mit, weil mir Gelegenheit geboten wurde, die Arbeit in grösserem Maassstabe durchzuführen.

Giesst man Anilin auf syrupöse Glyoxylsäure, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine weisse, feste Abscheidung. Vermischt man die Flüssigkeiten mit einem Glasstabe, so erfolgt sofort eine heftige Reaction. Die Masse brodelt auf, färbt sich braun und erhitzt sich so stark, dass Wasser, Anilin und Kohlensäure entweichen. Das Produkt bildet eine braune, feste Masse und ein halbflüssiges, dunkles Oel. Auf Zusatz von Wasser erstarrt das Ganze. Der Körper schmilzt in siedendem Wasser, verliert beim Kochen mit Wasser Anilin und Kohlensäure.

Wird Anilin in die verdünnte wässrige Lösung der Glyoxylsäure eingetröpfelt (auf 2 g syrupöse Säure ca. 2.7—3 g Anilin), so scheidet sich ein weisser, schnell hellgelb werdender Niederschlag ab, während die Flüssigkeit saure Reaction beibehält. Der Körper nimmt allmählig eine rothe, dann braune Farbe an, besonders wenn er mit Wasser erwärmt wird.

Der gelbe Körper wurde abfiltrirt, von Wasser durch Abpressen so viel als möglich befreit, zwei Mal mit alkoholhaltigem Aether, alsdann drei Mal mit Aether behandelt, auf ein Filter, hiernach in den Exsiccator gebracht und getrocknet. Die Substanz bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver. Sie löst sich in wässrigem Ammoniak unter Abspaltung von Anilin. Die Lösung ist farblos, färbt sich indessen auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure gelb, endlich roth.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

0.2067 g Substanz lieferten 0.5230 g CO_2 = 69.01 pCt. C
- - 11.92 - H_2O = 6.39 - H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Anilinsalzes der Anilglyoxylsäure. Die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$ verlangt die Werthe:

C = 69.42 pCt., H = 5.78 pCt.

Wird die Substanz mit Wasser gekocht, so wird sie in eigenthümlicher Weise verändert. Unter Abgabe von Anilin und Kohlensäure entsteht ein brauner, spröder Körper, welcher in heissem Wasser schmilzt. Wird derselbe aus kleinen Retorten destillirt, so entweichen Wasser, Anilin, eigenthümlich riechende, braune Dämpfe und ein krystallinisch erstarrender Körper. Das Destillat besitzt penetranten Nitrilgeruch. (Iso.). 36 g des Körpers lieferten etwa 3 g Wasser, 8 g Anilin und 1 g des krystallisirten Körpers.

Das Anilin wurde ausser an seinen Reactionen durch die Analyse des Platindoppelsalzes erkannt.

0.0885 g Substanz lieferten 0.0289 g Pt entspr. 32.65 pCt. Pt,
Anilinchlorplatinat würde 32.99 pCt. Pt verlangen.

Der krystallisirte Körper löst sich fast nicht in Wasser, in verdünnten Säuren oder in Alkalien, er löst sich schwer in Aether, leichter in heissem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich in langen, spröden Nadeln ab, welche bei 234° schmelzen und unzer-

setzt sublimiren. Die Eigenschaften entsprechen dem Carbanilid [1]). In der That lieferte die Analyse die entsprechenden Zahlen:

I) 0.1485 g Substanz lieferten 0.4004 g CO_2 entspr. 73.63 pCt. C
- - 0.0821 - H_2O - 6.15 - H.

II) 0.1267 g - - 14.25 ccm feuchten Stickstoff,
bei 11° C und 757 mm Druck entspr. 13.39 pCt. N.

Carbanilid verlangt die Werthe:

C = 73.58 pCt., H = 5.66 pCt., N = 13.21 pCt.

Braunschweig, 25. Juli 1878.

---

406. C. Böttinger: Ueber Monosulfomilchsäure (Berichtigung).

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Monosulfomilchsäuren sind erhalten worden von C. Schacht [2]) aus α-Chlorpropionsäure und von mir [3]) aus Brenztraubensäure. Die beiden Säuren scheinen nach den vorliegenden Angaben durchaus verschieden zu sein. Dieses ist nicht der Fall. Ich habe α-Chlorpropionsäureäther (1 Mol.) mit Kaliumsulfhydrat (2 Mol.) verseift und gefunden, dass die Schach'sche Schwefelmilchsäure ein Gemisch bildet aus Schwefelmilchsäure und einer Säure, welche weniger Schwefel als diese enthält, aber die Fähigkeit hat, bei Behandlung mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff, noch Schwefel aufzunehmen. Die aus α-Chlorprionsäure entstehende Schwefelmilchsäure besitzt die Eigenschaften meiner Schwefelmilchsäure. Beide Säuren liefern Kalisalze von gleichen äussern Eigenschaften. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Die Einzelheiten der Untersuchung beabsichtige ich an einem andern Orte ausführlich mitzutheilen. Durch das gewonnene Resultat wird die von mir erbrachte Kette [4]) von Beweisen, dass die Brenztraubensäure eine Ketonsäure ist, geschlossen.

Braunschweig, 25. Juli 1878.

---

[1]) Carbanilid lässt sich übrigens auch aus dem Condensationsprodukt von Glyoxal und Anilin, worüber Schiff mittlerweile Einiges mitgetheilt hat, erhalten.

[2]) Ann. Chem. und Pharm. Bd. 129, 1.

[3]) Diese Berichte XI, 1061.

[4]) Ich möchte indessen nicht versäumen, nochmals hervorzuheben, dass diese Beweise eine wichtige Stütze entbehren. Die Reactionen verlaufen nicht quantitativ. Eine der Brenztraubensäure ähnliche, davon sich ganz bestimmt unterscheidende Säure habe ich unter den Produkten der trocknen Destillation der Glycerinsäure aufgefunden. Einen ausführlichen Bericht werde ich später erstatten.

407. Hermann W. Vogel: Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectren eines und desselben Stoffes. Antwort auf die Bemerkungen des Hrn. J. Moser.

(Eingegangen am 29. Juli.)

In Heft XII, S. 1416 wiederholt Hr. Moser seinen von mir bemängelten Satz: „Jede chemische Verbindung hat ihr eigenes Spectrum“ und fügt hinzu: „das Spectrum einer Verbindung ist nicht gleich der Summe der Spectren der Elemente. In diesem Zusammenhange ist der Satz ausgesprochen und in diesem Sinne wird der Satz durch die Untersuchungen des Hrn. Vogel nicht im mindesten eingeschränkt.“

Darauf bemerke ich, dass die im ersten Satze enthaltene Behauptung durch den zweiten Satz nicht im mindesten gestützt wird. Wenn das Spectrum einer Verbindung nicht gleich der Summe der Spectren ihrer Elemente ist, so folgt daraus noch lange nicht, dass jede Verbindung ihr eigenes Spectrum besitzen müsse. Man kann daher sehr wohl den zweiten Satz zugeben und dennoch den ersten bekämpfen. Hr. Moser hat sogar selbst den betreffenden ersten Satz in seiner Abhandlung wiederholt selbstständig ohne Verbindung mit dem zweiten ausgesprochen[1]), er thut dieses auch [seine Form wesentlich erweiternd] am Schlusse seiner „Erwiderung“ und wenn Hr. Moser sagt: „Ich habe den Satz nicht für Absorptionsspectren aufgestellt (wie meine Worte lauten), sondern für alle Spectren mit Hilfe der Absorptionsspectren zu beweisen gesucht“, so muss ich bemerken, dass ich in seiner ganzen Abhandlung vergeblich nach einem Beweise für den, schon vor Moser ausgesprochenen Satz gesucht habe.

Hr. Moser hat thatsächlich nur ein einziges Absorptionsspectrum einer Verbindung näher untersucht (nämlich das der NO_2) und hält den angegebenen Satz für richtig unter der Voraussetzung [s. S. 187 und 197 seiner Abhandlung in Poggendorff's Annalen Bd. 160, S. 177], dass das Kirchhoff'sche Gesetz über das Verhältniss zwischen Emission und Absorption auch für niedere Tem-

---

[1]) So auf S. 195 und 197 seiner Abhandlung. Welchen Werth Hr. Moser auf diesen Satz legt, geht aus S. 178 seiner Abhandlung hervor: „die Aufgabe meiner vorliegenden Abhandlung ist es, nachzuweisen — — dass jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum besitzt.“ Und mit dieser Entscheidung der Frage sind die Grenzen der von Kirchhoff und Bunsen der Forschung erschlossenen Gebiete nicht etwa enger gezogen, nein — durchbrochen und neue weite Theile eröffnet. Denn — ich will vorgreifend nur auf ein Beispiel hinweisen — die gesammte organische Chemie wird der spectralanalytischen Forschung zugänglich.“ Dem gegenüber darf ich wohl auf die bekannte Thatsache hinweisen, dass das Gebiet der organischen Chemie schon lange vor Herrn Moser durch die Arbeiten Brewster's, Gladstone's, Stokes's, Reynolds', Sorby's, Angström's, Hagenbach's, Hoppe-Seyler's, Vierordt's u. A. der Spectralanalyse zugänglich gemacht worden ist.

peraturen gelte. Die Zulässigkeit dieser Voraussetzung bedingt aber die Richtigkeit des gedachten Satzes ganz und gar nicht. Hr. Moser ignorirt dabei gänzlich die, auch in meiner Abhandlung S. 1370 hervorgehobene Thatsache, dass, soweit unsere Erfahrungen reichen, alle Elemente in fester und flüssiger Form qualitativ dasselbe Spectrum liefern und nur im glühenden Gaszustande ihre eigenen Spectra zeigen.[1]) Dieser Thatsache gegenüber sind wir gar nicht berechtigt anzunehmen, dass die zusammengesetzten Körper, deren Molekularaggregation eine viel complicirtere ist, im festen und flüssigen Zustande „eigene Spectra" (analog den einfachen Gasen) zeigen werden und wenn es dennoch in einzelnen Fällen geschieht, so sind die Gründe dafür vollständig unbekannt.

Ich glaube nicht, dass meine aus wirklichen, zahlreichen Beobachtungen abgeleiteten Resultate durch blosse Wiederholung unbewiesener Behauptungen nur im geringsten alterirt werden können und brauche ich auch gegenüber der neuen Behauptung des Hrn. Moser S. 1419 des vorigen Heftes: „Jede Lösung hat ihr eigenes Spectrum" auf meine Untersuchungen hinzuweisen, aus denen hervorgeht, dass dieser Satz noch weniger Berechtigung auf allgemeine Gültigkeit hat als der erste.

Schliesslich kann ich nicht umhin dagegen Einspruch zu erheben, dass mir Hr. Moser in den ersten Zeilen seiner Erwiderung Fragen und Behauptungen unterlegt, die ich weder der Form noch dem Sinne nach ausgesprochen habe. So ist die mir zugeschobene Behauptung „Ein Körper hat also kein eigenes Spectrum" eine ganz willkürliche Umdeutung meiner Aussage: Der für Absorptionsspectren aufgestellte Satz: Jeder Körper hat sein eigenes Spectrum, ist nur unter grossen Einschränkungen zulässig[2]).

Wenn gegnerische Behauptungen in dieser Weise umgeändert werden dürfen, so ist jede sachliche Polemik unmöglich.

---

408. L. Claisen und J. Shadwell: Die Synthese der Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Trotz mannigfacher Untersuchungen hat es noch immer nicht gelingen wollen, über die Constitution der Brenztraubensäure völlige Klarheit zu gewinnen, resp. die von Wichelhaus zuerst aufgestellte Formel $CH_3.CO.COOH$ endgiltig zu bestätigen. So fasst Böt-

[1]) Siehe auch die Berichte der Berliner Akademie 1878, S. 429.

[2]) Unter welchen Einschränkungen derselbe zulässig ist, habe ich bereits auf S. 1369 und 1370 dieser Berichte und in dem Berichte der Berliner Akademie 1878 S. 429 angegeben.

tinger[1]) die Resultate langjähriger Untersuchungen in dem Satze zusammen, „dass alle Erscheinungen sich durch die beiden Formeln $CH_3.CO.COOH$ und $CH_2.O.CH_2.COOH$ ausdrücken liessen; v. Richter[2]) ist der Ansicht, „dass bis jetzt beide Formeln gleiche Berechtigung zu haben scheinen"; Otto und Beckurts[3]) sprechen sich auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Klimenko'schen Reaction[4]) dahin aus, „dass es mindestens gewagt sein würde, die Pyrotraubensäure bestimmt als eine Ketonsäure von der Formel $CH_3.CO.COOH$ aufzufassen". Aehnliche Zweifel hinsichtlich der Constitution äussert Kolbe[5]), und nur Clewing[6]) glaubt aus dem Verhalten der Säure gegen Alkali- und Erdalkalisulfite bestimmtere Schlüsse zu Gunsten der Wichelhaus'schen Auffassung ableiten zu dürfen.

Ebenso erfolglos sind bisher die Versuche gewesen, auf synthetischem Wege einen Einblick in die Constitution dieser Säuren zu gewinnen. Vergebens bemühte sich Henry[7]) um die Darstellung der Acetylameisensäure und ihrer Homologen aus Aethyloxalylchlorid und Zinkalkylverbindungen, und nicht glücklicher war v. Richter[8]) bei seinen Versuchen zur Synthese der Aethylenoxydcarbonsäure aus Epichlorhydrin. Bessere Aussicht auf Erfolg schien uns die Ueberführung des Cyanacetyls in die zugehörige Säure $C_3H_4O_3$ darzubieten. Erwies sich diese, ihrer Bildung gemäss unzweifelhaft als Acetylameisensäure ($CH_3.CO.COOH$) zu betrachtende Säure mit der Brenztraubensäure identisch, so musste jeder Zweifel an der Richtigkeit der Wichelhaus'schen Auffassung schwinden. Die nunmehr abgeschlossene, vergleichende Untersuchung hat denn in der That die Identität beider Säuren dargethan, und wir erlauben uns, durch eine eingehendere Beschreibung des Reactionsverlaufs, der dabei resultirenden Säure und des als Zwischenprodukt auftretenden Brenztraubensäureamids unsere erste vorläufige Mittheilung zu vervollständigen.

Die Darstellung des Acetylcyanids geschah nach dem von Hübner[9]) angegebenen Verfahren durch mehrstündiges Erhitzen von

---

[1]) Liebig's Ann. 188, 342.
[2]) Diese Berichte X, 685.
[3]) Ebendaselbst XI, 391.
[4]) Ebendaselbst III, 465; V, 477; VII, 1405.
[5]) Journ. f. pr. Ch. Bd. 16, 34.
[6]) Ebendaselbst Bd. 17, 265.
[7]) Diese Berichte V, 944. Henry erhielt bei Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Zinkäthyl statt der erwarteten Propionylameisensäure Diäthoxalsäure. Dagegen setzt sich Quecksilberdiphenyl mit Aethyloxalylchlorid, wie ich in Gemeinschaft mit F. Morley gefunden habe, ziemlich glatt in Phenylquecksilberchlorid und Phenylglyoxylsäureäther um. Claisen.
[8]) Diese Berichte X, 682.
[9]) Liebig's Ann. 120, 334.

Chloracetyl mit Cyansilber in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100 bis 110°. Der vereinigte Röhreninhalt wurde aus dem Oelbade abdestillirt, und das Uebergegangene durch mehrfaches Fractioniren in eine geringe Menge unzersetzt gebliebenen Chloracetyls, in Acetylcyanid und ein höher siedendes Oel — nach Hübner Dicyandiacetyl — zerlegt. Die Ausbeute bleibt leider weit hinter der theoretischen zurück; aus 1322 g Acetylchlorid und 2273 g Cyansilber konnten statt der berechneten Menge von 1171 g nur gegen 305 g völlig reinen Produktes, dessen Siedepunkt wir in Uebereinstimmung mit Hübner zu 92—94° fanden, gewonnen werden. Mannigfache Versuche, durch Abänderung der Bedingungen die Ausbeute an Cyanid zu steigern, die Darstellung zu einer bequemeren, oder durch Umgehung des Cyansilbers zu einer minder kostspieligen zu machen, blieben leider erfolglos. Wenngleich die Umsetzung zwischen Chloracetyl und Cyansilber schon in der Kälte beginnt, so gelingt es doch nicht, durch lange fortgesetztes Kochen am Rückflusskühler die Reaction zu Ende zu führen, stets bleibt eine bedeutende Menge von Chloracetyl, annähernd die Hälfte, unangegriffen. Noch ungünstigere Resultate ergab die Anwendung anderer Cyanmetalle (KCy, $HgCy_2$, $ZnCy_2$, $PbCy_2$, $FeCy_6K_4$, $FeCy_6Pb_2$), welche theils gar nicht, theils unter Bildung harziger und kohliger Produkte auf das Chlorid einwirken.

Was nun die Ueberführung des Cyanacetyls in die zugehörige Säure $C_3H_4O_3$ betrifft, so ist diese in noch höherem Maasse wie die analoge Umwandlung des Benzoylcyanids abhängig von der Temperatur, sowie von den Mengenverhältnissen und der Concentration der Salzsäure. Bringt man Cyanacetyl mit überschüssiger concentrirter Salzsäure von 1.20 spec. Gewicht zusammen, so beginnt nach wenigen Minuten eine lebhafte Reaction; die Flüssigkeit erwärmt sich, geräth bald in ein lebhaftes Sieden und erstarrt dann unter Salmiakabscheidung zu einem halbfesten Gemenge, in dessen ätherischem Auszuge keine Brenztraubensäure nachzuweisen ist. Aehnlich, nur langsamer, verläuft die Reaction bei Anwendung eines Kältegemisches; in diesem Falle bleiben die Schichten einige Zeit ohne merkliche gegenseitige Einwirkung; dann durchsetzt sich die obere Schicht des Cyanids mit schönen, langen, prismatischen Krystallen, bis dann schliesslich eine plötzlich eintretende lebhafte Reaction das Gemisch unter Salmiakabscheidung in einer Weise zersetzt, dass kaum eine Spur höhersiedender Säuren darin nachzuweisen ist.

Anders, wenn man jeden Ueberschuss von Salzsäure vermeidet, wenn man also durch Zusatz der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure in der Kälte das Cyanid zunächst in das entsprechende Amid, und dieses dann durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die zugehörige Säure überführt. Die

Reaction verläuft dann — analog wie bei dem Benzoylcyanid — schrittweise nach den beiden Gleichungen:

1) $C_2H_3O.CN + H_2O = C_2H_3O.CO.NH_2$

2) $C_2H_3O.CO.NH_2 + H_2O + HCl = NH_4Cl + C_2H_3O.COOH.$

Versetzt man durch Eiswasser sorgfältig abgekühltes Cyanacetyl allmählich mit der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure von 1.20 spec. Gew., so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit zu einer schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde auf porösen Platten getrocknet und durch Lösen in heissem Benzol von Salmiak befreit. Durch Sublimation gereinigt, ergab sie bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C_3	41.38	41.37	41.29
H_5	5.74	5.76	5.80
N	16.09	16.08	15.56
O_2	36.79	—	—
	100.00		

Die somit nach der Formel $C_3H_5NO_2$ zusammengesetzte und ihrer Herkunft gemäss als Amid der Acetylameisensäure ($CH_3.CO.CO.NH_2$) zu betrachtende Verbindung besitzt folgende Eigenschaften. Sie löst sich leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol, und krystallisirt aus diesen in wohlausgebildeten, wasserklaren, dicken Prismen oder Tafeln; schwieriger wird sie von kaltem Benzol und wasserfreiem Aether, leichter von heissem Benzol und wasserhaltigem Aether, ziemlich reichlich von Chloroform aufgenommen. Sie schmilzt bei 124—125°, sublimirt aber zum Theil bereits unterhalb der Temperatur — schon von 100° ab — in weissen, glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen, flachen Prismen.

Identisch mit diesem Produkte dürfte wohl der bei 120° schmelzende Körper sein, welchen Fileti[1]) als Nebenprodukt bei der Darstellung des Acetylcyanids, sowie durch langsames Verdunsten niedrig siedender, mit Chloracetyl verunreinigter Fractionen des Cyanids an feuchter Luft, erhielt.

Die Umwandlung des Amids in die zugehörige Säure gelingt leicht durch Erwärmen mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade. Nach halbstündigem Erwärmen wurde die erkaltete Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salmiak abgesaugt, und derselben die gebildete Säure, welche nur langsam und schwierig in den Aether eingeht, durch andauerndes und wiederholtes Schütteln mit letzterem entzogen — so lange bis keine Volumverminderung der

[1]) Gazz. chimic. V, 391.

gelb gefärbten, wässerigen Lösung mehr zu bemerken war. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt, wobei die Hauptmenge von 130° ab, zum grössten Theil von 150—165° überging. Die Ausbeute an Säure (vom Sdp. 155—165°) ergibt sich aus folgenden Zahlen:

1) 25 g Cyanid lieferten 17 g rohes Amid und dieses 7 g Säure;
2) 30 g Cyanid lieferten 10 g Säure;
3) 20 g Cyanid lieferten 6 g Säure.

Dieselbe dürfte sich jedenfalls noch erheblich steigern, wenn man auf die vorherige Reinigung des Amids durch Absaugen und Trocknen Verzicht leistet und das Reactionsprodukt von Cyanid und concentrirter Salzsäure sogleich weiter verarbeitet.

Die Analyse der durch längeres Stehen über Natronkalk und Schwefelsäure getrockneten Säure zeigte, dass in der That die erwartete Acetylameisensäure $CH_3.CO.COOH = C_3H_4O_3$ vorlag:

	Berechnet	Gefunden
C_3	40.90	40.69
H_4	4.55	4.87
O_3	54.55	—
	100.00	

Schon in den Eigenschaften lässt sich eine grosse Aehnlichkeit mit der Brenztraubensäure nicht verkennen. Sie bildet ein ziemlich dickflüssiges, kaum gelb gefärbtes, wesentlich bei 155—165° siedendes Liquidum von dem eigenthümlich charakteristischen Geruch der Pyrotraubensäure. Ihr spec. Gewicht schwankte bei Produkten verschiedener Darstellung, je nachdem sie einmal oder mehrfach rectificirt waren, zwischen 1.2403 und 1.2600, während dasjenige einer von Barry bezogenen, von Otto und Beckurts[1]) als sehr rein empfohlenen Säure zu 1.2400 gefunden wurde[2]). Auf — 18° abgekühlt, wurde sie nicht fest, sondern nur zähflüssig.

Die völlige Gewissheit der Identität unserer Säure mit der Brenztraubensäure verschafften wir uns durch das Studium ihrer Salze, sowie durch ihre Ueberführung in Uvitinsäure, Bibrombrenztraubensäure und Pentabromaceton. Allen diesen Versuchen liefen die entsprechenden mit reiner Brenztraubensäure parallel.

Das Silbersalz, durch Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Silbercarbonat in gelinder Wärme erhalten, krystallisirt in schönen,

---

[1]) Diese Berichte XI, 389.

[2]) Berzelius gibt dasselbe zuerst zu 1.25 (Liebig's Ann. XIII, 62), später (Pogg. Ann. XXXVI, 7) zu 1.2792 an; nach Völckel (Liebig's Ann. 89, 67) besitzt die reine Säure das spec. Gewicht 1.288.

breiten, manchmal schwach grau gefärbten Blättern und Prismen[1]). Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C_3	18.46	18.53	—
H_3	1.54	1.79	—
O_3	24.62	—	—
Ag	55.38	55.40	55.45
	100.00		

Eine gleiche Uebereinstimmung zeigte das gummiartige Natriumsalz, sowie das Bariumsalz, welches durch Verdunsten bei niedriger Temperatur in kleinkrystallinischem, bei nur wenig erhöhter Temperatur in amorphem Zustande erhalten wurde. Die Lösung der Säure, bei Luftabschluss mit Eisenvitriol oder metallischem Eisen behandelt, zeigte nach kurzem Stehen die charakteristische[2]) dunkelrothe Färbung; die durch Auflösen des metallischen Eisens bereitete Eisenoxydulsalzlösung trocknete in der Wärme zu einer weichen, in der Kälte erhärtenden, amorphen, fast schwarzen Masse ein[3]).

Zusatz von Barytwasser im Ueberschuss zu einer verdünnten Lösung der Säure bewirkte nach kurzem Stehen einen reichlichen Niederschlag basischen Barytsalzes, aus welchem nach dem von Finckh angegebenen Verfahren[4]) leicht reine, nach dem Sublimiren bei 284° schmelzende Uvitinsäure gewonnen werden konnte.

Den überzeugendsten Nachweis endlich lieferte die Darstellung des Bibromsubstitutionsproduktes, welches aus Wasser in derben, klaren Prismen mit einem Molekül Krystallwasser, in wasserfreiem Zustande aus Aether in feinen, concentrisch vereinigten, bei 90° unter partieller Sublimation schmelzenden Prismen krystallisirte, also alle Eigenschaften der von Wichelhaus[5]) zuerst dargestellten, von P. Groth[6]) krystallographisch bestimmten Bibrombrenztraubensäure besass. Hr. Bodewig hatte die Freundlichkeit, diese Identität auch auf krystallographischem Wege zu bestätigen.

Neben der Bibromsäure beobachteten wir das Auftreten geringer Mengen eines in Wasser unlöslichen, allmählich erstarrenden Oels, welches sich durch seine Krystallform (breite asbestähnliche Blättchen) sowie durch seinen Schmelzpunkt als Pentabromaceton erwies.

Damit dürfte dann die Identität unserer Säure mit der Brenztraubensäure erwiesen und die Constitution der letzteren als Acetylameisensäure, als unterste Ketonsäure $CH_3.CO.COOH$, zur Genüge festgestellt sein.

---

[1]) Bezüglich des brenztraubensauren Silbers, vergl. Otto und Beckurts, diese Berichte X, 265.

[2]) Berzelius, Pogg. Ann. 36, 18. [3]) Berzelius, ibid. 19.

[4]) Liebigs Ann. 122, 182. [5]) Ebend. 152, 266. [6]) Ebend. 267.

409. L. Barth: Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1778.]
(Eingegangen am 3. August.)

Durch frühere, in Gemeinschaft mit Senhofer ausgeführte Arbeiten[1]) war die Constitution der Dioxybenzoësäure bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt worden.

Trotzdem schien es nicht überflüssig, einen weiteren Beleg für dieselbe zu liefern, welcher aus der Bildung und dem Verhalten der äther- oder anhydridartigen Derivate des Resorcins[2]) hergeleitet werden konnte.

Das Resorcin kann bekanntlich durch HCl, HJ etc. bei erhöhtem Druck unter Wasserverlust in zwei Körper $C_{12}H_{10}O_3$ und $C_{24}H_{18}O_5$ übergeführt werden, von denen sich der erste, in überwiegender Menge entstehende, durch eine prachtvoll grüne, der zweite durch eine blaue Fluorescenz in alkalischer Lösung auszeichnet. Beide lassen sich durch die gewöhnlichen Mittel nicht mehr in Resorcin zurückverwandeln; dies gelingt nur zum Theil durch schmelzendes Kali. Substanzen von ähnlichen Eigenschaften waren auch aus dem Produkte der Destillation von Diäthyldioxybenzoësäure mit Aetzkalk erhalten worden und es kam nur darauf an, dieselben direct mit den aus Resorcin dargestellten zu vergleichen. Zu dem Behufe wurden einerseits der schon beschriebene Resorcindiäthyläther[3]) nochmals dargestellt, zum anderen Diäthyldioxybenzoësäure mit Kalk destillirt. Das Produkt der letzteren Reaction erwies sich in den äusseren Eigenschaften, Geruch, Siedepunkt etc. mit dem Resorcindiäthyläther im Wesentlichen identisch, nur enthielt es kleine Quantitäten eines etwas niedriger siedenden Körpers, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte. Eine weitere Reinigung durch fractionirte Destillation schien bei der geringen Menge der zur Verfügung stehenden, kostbaren Substanz (5—6 g) nicht rathsam, zumal ja auch eine genau auf die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ stimmende Verbrennung über die nähere Lagerung nichts ausgesagt hätte.

Beide Substanzen wurden daher mit dem 5—6fachen Volumen rauchender Salzsäure in Röhren eingeschlossen und durch einige Stunden auf 160—200° erhitzt.

Nach dem Auskühlen zeigte sich der Inhalt der verschiedenen Röhren ganz gleich. An den Wänden waren dunkle, fast schwarze, das Licht grün reflectirende, harzige Massen ausgeschieden, die salzsauren Flüssigkeiten waren gelb gefärbt. Beide Produkte wurden nun

[1]) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Bd. LXVI, II. Abtheilung, Juli-Heft 1872; ibid. Bd. LXX, II. Abtheilung, Juli-Heft 1874.

[2]) Ibid. Bd. LXXVI, II. Abtheilung, Juli-Heft 1877.

[3]) Ich berichtigte hier eine frühere Angabe über den Siedepunkt dieses Aethers. Derselbe wurde zu 251° angegeben, liegt aber bei 285—286°.

einer gleichen Behandlung mit Alkohol, Bleizucker etc. wie in der früher citirten Abhandlung angegeben, unterworfen und so in beiden Fällen absolut identische Körper erhalten, weitaus überwiegend das Harz mit der grünen Fluorescenz von der Formel $C_{12}H_{10}O_3$ [1]).

In der Kalischmelze lieferten, sowohl das Produkt aus Dioxybenzoësäure, wie auch aus Resorcinäther Resorcin, das an seiner Krystallform, Löslichkeit, am Schmelzpunkt und den verschiedenen, ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen erkannt wurde.

Damit ist unzweifelhaft ein weiterer Schritt der Stellungsfrage der Dioxybenzoësäure gethan. Die hierher gehörigen Beobachtungen seien noch kurz zusammengefasst.

Nach der Bildung von Isophtalsäure aus der Mutterasubstanz der Dioxybenzoësäure, der Disulfobenzoësäure, muss man die Stellung der Carboxyl- zu einer Hydroxylgruppe als Metastellung bezeichnen. Auch die Bildung von Anthrachryson spricht für diese Auffassung, da sie ja ganz analog der Bildung von Anthraflavon [2]) aus Metaoxybenzoësäure verläuft und diese zwei Körper einander ausserordentlich ähnlich sind. Ja es scheint, dass zur Bildung hydroxylirter Anthrachinone, wenigstens durch so einfache Reaction wie directe Wasserentziehung ohne Zuhilfenahme von Phtalsäure, neben anderen Bedingungen, die Metastellung erforderlich ist.

Durch die Bildung von Metadicyanbenzol und weiterhin von Isophtalsäure aus Disulfobenzoësäure unter Abspaltung von Kohlensäure, sowie von den beschriebenen Resorcinderivaten und schliesslich von Resorcin selbst aus Dioxybenzoësäure, ist für die beiden Hydroxyle ebenfalls die Metastellung als erwiesen zu betrachten.

Man wird nach dem Gesagten der Dioxybenzoësäure wohl mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit die symmetrische

---

[1]) Es scheint, dass die Aethylgruppen Einfluss haben auf das Mengenverhältniss von $C_{12}H_{10}O_3$ und $C_{24}H_{18}O_5$.

[2]) Ich nenne das, oder besser die Condensationsprodukte aus Oxybenzoësäure absichtlich Anthraflavon. Eine nähere Untersuchung derselben, die in meinem Laboratorium begonnen war, und die namentlich auch den in der Kalischmelze zu Anfang entstehenden Körper, dem die prachtvolle Violettfärbung derselben zuzuschreiben ist, umfassen sollte, unterblieb, als sich Herr Rosenstiehl und später die Herren Schunk und Römer mit dem Gegenstande befasst hatten. Aber wenn auch zwei, vielleicht drei isomere Substanzen darin enthalten sind, so scheint mir diese Bezeichnungsweise respective die Unterscheidung als α- und β-Anthraflavon passender als die zuletzt gebrauchte Anthraflavinsäure und Metabenzbioxyanthrachinon, obzwar die erstere schon länger bekannt ist. Anthraflavinsäure scheint nicht entsprechend, da keine wahre Säure vorliegt und Metabenzbioxyanthrachinon ist ein Name, der alle aus Metaoxybenzoësäure in der bekannten Weise entstandenen Condensationsprodukte umfasst. Dass in der Abhandlung: Ueber ein Condensationsprodukt aus der Oxybenzoësäure, Anthraflavinsäure mit Oxyanthrachinon identificirt wurde, hat seinen Grund in den damals noch nicht vollständig geklärten Ansichten, nach welchen die beiden Körper identisch sein sollten, während die späteren Mittheilungen Perkin's uns damals nicht bekannt waren.

Stellung 1, 3, 5 zuschreiben können. Damit im Widerspruche stände nur die Bildung von Gallussäure, bei welcher wir jedoch schon früher Umlagerungen zugegeben haben[1]), und die Entstehung der Dioxybenzoësäure aus Meta- und Parabromsulfobenzoësäure. Leider hat Böttinger über die letztere Reaction nicht so ausführliche Angaben gemacht, als wünschenswerth wäre. Bestätigen sich aber dieselben, so wird man ohnehin in einem Falle eine Umlagerung annehmen müssen, denn wenn aus Para- und Metabromsulfobenzoësäure identische Körper entstehen, so könnten das Produkt, bei Ausschluss derselben, nur 1, 3, 4 sein, eine Stellung die jetzt wohl allgemein der Protocatechusäure zugeschrieben wird.

Wien I, Universitäts-Laboratorium.

---

410. L. Barth: Ueber Thymooxycuminsäure.

[Der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 18. Juli 1878 und im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 3. August.)

In einer vorläufigen Notiz[2]) habe ich erwähnt, dass aus dem Thymol in der Kalischmelze im Wesentlichen vier Säuren gebildet werden, von denen zwei, Oxybenzoësäure und Oxyterephtalsäure schon bekannt, zwei andere aber neu sind. Ich bin jetzt in der Lage über die eine dieser neuen Verbindungen, die von mir Thymooxycuminsäure genannt wurde nähere Mittheilungen zu machen, und werde mir nur am Schlusse derselben einige Bemerkungen über die anderen Derivate, die bei dieser Reaction aus Thymol erhalten werden, erlauben.

Schmilzt man Thymol mit Kalihydrat in der Silberschale, so bildet dasselbe, als Kaliverbindung auf dem Aetzkali schwimmend, eine zunächst braun, dann schwärzlich werdende, ölige Schichte, und alsbald entwickelt sich ein penetranter, die Augen stark reizender Dampf, der übrigens den Geruch des Thymols besitzt.

Nur sehr langsam verschmilzt die obere Schichte mit der unteren, die Masse beginnt zu schäumen und nach längerer Zeit (circa ½ bis ¾ Stunden) beginnt nochmals eine Rauch- und Gasentwicklung. In diesem Stadium muss die Schmelze fleissig gerührt werden, um ein Uebersteigen und etwaiges Verglimmen hintanzuhalten. Bald darauf entfernt man das Feuer. Hat man das Erhitzen etwas zu weit getrieben, so kommt es wohl vor, dass die Masse auch nach dem Aus-

---

[1]) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Bd. LXX, II. Abth., Juli-Heft 1874 und Bd. LXXII, II. Abth., October-Heft 1875.

[2]) Diese Berichte XI, 567.

löschen der Flamme von selbst zu glimmen anfängt. Nur grosse Uebung lässt den richtigen Punkt erkennen, bei welchem man den Schmelzprocess zu unterbrechen hat, um einestheils möglichst viel Thymol zu oxydiren anderntheils keine Verluste durch Ueberschmelzung herbeizuführen. Führt man die Operation Nachts aus, so beobachtet man leicht ein prachtvolles Phosphoresciren der schäumenden Schmelze, das bei Beginn der eigentlichen Oxydation eintritt und bis zur Unterbrechung des Versuches dauert.

Ich muss hier eines eigenthümlichen Verhaltens des Thymols Erwähnung thun. Um die obenerwähnten zu Thränen und zum Husten reizenden Dämpfe zu condensiren, habe ich den Versuch auch in starken, beschlagenen Glasretorten, die mit Kühler und Vorlage verbunden waren, ausgeführt. Es condensirte sich nur eine gewisse, wenn auch nicht bedeutende Menge von Thymol. Auch wenn man Thymol in Kalilauge löst, das entstandene Thymolkalium krystallisiren lässt und dann mit Kalihydrat verschmilzt, beobachtet man dieselben Erscheinungen.

Nach Beendigung der Schmelze löst man in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und filtrirt noch warm vom ausgeschiedenen Theer und schwefelsauren Kali.

Das Filtrat wird mit Aether mehrere Male gut ausgeschüttelt und dieser abdestillirt. Es hinterbleibt eine bräunliche, mit Krystallen durchsetzte Masse *A*. Diese riecht deutlich nach Essigsäure, wird mit Wasser erwärmt, um die Reste des Aethers zu verjagen, und nach Zusatz von mehr Wasser destillirt. Im Destillate finden sich ausser Essigsäure nur sehr geringe Mengen von festen aromatischen Säuren. Nach dem Erkalten des Retortenrückstandes filtrirt man die ausgeschiedenen braungefärbten, noch mit etwas Theer durchsetzten Krystalle ab.

Dieselben werden nun durch wiederholte Krystallisation aus Wasser in einen auch in der Hitze äusserst schwerlöslichen Theil (Oxyterephtalsäure) in einen im heissen Wasser ziemlich, im kalten sehr schwerlöslichen (Thymooxycuminsäure) und in einen leichtlöslichen Theil, der vorzugsweise aus durch Bleiacetat fällbare Substanzen neben etwas Oxybenzoësäure besteht, getrennt. Die Trennung ist übrigens nicht sehr scharf. Ich habe oft eine solche mit mehr weniger befriedigendem Resultate durch die Kupfer- und Bleisalze vorgenommen, ohne dieselbe besonders empfehlen zu können. In ziemlich reinem Zustande ist allerdings die Löslichkeit der vorhandenen Substanzen in heissem und kaltem Wasser sehr verschieden, sind sie aber neben einander, so löst sich eben die eine in der Lösung der andern, was die Trennung wesentlich erschwert. Nur mühsames oft wiederholtes Umkrystallisiren, theilweise unter Anwendung von Thier-

kohle [1]) führt zum Ziele. Nie aber sind Verluste zu vermeiden, da schwer weiter trennbare Gemische in nicht unbedeutender Menge zurückbleiben.

Die braunen, theerigen Filterrückstände werden ebenfalls mit Aether ausgezogen, dieser verdampft und das Hinterbleibende mit gespannten Wasserdämpfen destillirt. Dabei gingen nur Spuren fester aromatischer Säuren und vornehmlich ein Oel über, das nach passender Reinigung krystallisirte und sofort an allen Eigenschaften als Thymol erkannt wurde. Der Destillationsrückstand, der braun und theerig war, wurde mit siedendem Wasser erschöpft, und diese wässrige Lösung liess bald Krystalle sich ausscheiden, die hauptsächlich aus Thymooxycuminsäure neben etwas Oxyterephtalsäure, durch Bleiacetat fällbare Substanzen und Oxybenzoësäure enthielten, also im Wesentlichen dieselben Körper wie *A*, die auch auf dieselbe Weise getrennt wurden.

Da ich über die Oxyterephtalsäure vorläufig keine weiteren Mittheilungen beabsichtige, weil Burkhardt sich dieselben vorbehalten hat und die durch Bleizucker fällbaren Substanzen noch nicht in befriedigender Weise zu reinigen vermochte, beschreibe ich im Nachstehenden die neue, bisher nicht bekannte Thymooxycuminsäure. — Dieselbe krystallisirt nach wiederholtem Reinigen und Umkrystallisiren mit Thierkohle in farblosen, langen, dünnen, etwas zerbrechlichen Nadeln, die manchmal auch etwas derber erscheinen und dann meist drusenförmig verwachsen sind. Sie hat kein Krystallwasser und schmilzt bei 143°. Manchmal wurde an Präparaten, die vollkommen rein waren, auch der Schmelzpunkt 141° beobachtet.

In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich. In Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löst sie sich sehr leicht. Ihre wässrige Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerthe Farbenerscheinung, von Bleiacetat wird sie nicht gefällt. Kalt gesättigte Lösungen werden durch Eisenchlorid fast unmerklich getrübt, im reflectirten Lichte erscheint die gelbliche Flüssigkeit aber undurchsichtig, wie von einem weissen Niederschlage erfüllt. In solchen Lösungen erzeugt auch Bleizucker eine weisse Fällung, die aber beim Erwärmen oder Verdünnen rasch verschwindet. Sie ist einbasisch und hat die Formel $C_{10}H_{12}O_3$, ihre Neutralsalze aber reagiren, wie die der meisten aromatischen Oxysäuren schwach sauer. Bei den Analysen gab sie folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
C	66.65	66.71	66.65 pCt.	66.67 pCt.
H	6.76	6.68	6.78 -	6.67 -

[1]) Die Thierkohle, sowie auch das durch Zersetzung der Bleisalze erhaltene Schwefelblei, halten nicht unbeträchtliche Mengen der Säuren zurück, welcher Umstand besonders beachtet werden muss.

Natronsalz, a) neutrales, erhalten durch unvollständiges Absättigen der Säuren mit kohlensaurem Natron und wiederholtes Ausschütteln mit Aether bis die letzten Spuren freier Säure ausgezogen waren. Nach dem Einengen unter der Luftpumpe krystallisirt es in grossblättrig krystallinischen Massen, manchmal in gut ausgebildeten Tafeln, die aber sehr leicht verwittern. In Wasser ist es sehr löslich.

Der Krystallwassergehalt ist wegen der leichten Verwitterbarkeit schwer zu bestimmen. Das Salz wird bei 110—115° wasserfrei.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse [1]):

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NaO_3$
C	59.04 pCt.	59.41 pCt.
H	5.51 -	5.45 -
Na	11.51 -	11.38 -

Die Wasserbestimmungen ergaben 16.95 und 16.56 pCt., dies stimmt am besten mit der Formel $(4\,(C_{10}H_{11}NaO_3) + 9\,H_2O)$, H_2O berechnet 16.67 pCt.

b) Basisches Salz, erhalten durch Sättigen der freien Säure mit der berechneten Menge reinen Natronhydrats und Krystallisirenlassen unter der Luftpumpe. Krystallinische, zerfliessliche, sehr hygroskopische Masse; unter dem Mikroskope feine Nadeln. Die Substanz wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und enthält dann noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, das sie bei 110° verliert.

	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{10}Na_2O_3$
Na	20.10 pCt.	20.54 pCt.

Barytsalz, durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Barium. Beim Concentriren scheiden sich Häute ab, später krümliche, krystallinische Massen, selten kleine Prismen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Zur Analyse wurde es bei 130° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet nach $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$
C	48.20	— pCt.	48.48 pCt.
H	4.91	— -	4.44 -
Ba	27.71	27.66 -	27.68 -

Cadmiumsalz. Wie das Barytsalz dargestellt. Kleine, farblose, unter dem Mikroskope rissig gefurchte Tafeln und Platten mit einem Molekül H_2O, das bei 115° weggeht. In Wasser leicht, auch in Aether ziemlich löslich.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{11}cdO_3$
C	50.95	— pCt.	51.06 pCt.
H	4.56	— -	4.68 -
Cd	23.72	23.77 -	23.83 -

	Gefunden		Berechn. für $C_{10}H_{11}cdO_3 + H_2O$
H_2O	7.20	7.23 pCt.	7.11 pCt.

[1]) Das Salz ist äusserst schwer verbrennlich, selbst mit chromsaurem Blei und im Sauerstoffstrom.

Aethyläther. Erhalten durch Lösen der Säure in Alkohol, Einleiten von HCl bis zur Sättigung, vorsichtiges Verdampfen des Alkohols und Fällen mit Wasser. Zunächst ölige Ausscheidung, die dann krystallinisch erstarrt. Lange, verwachsne Prismen ohne Krystallwasser. Schmelzpunkt 73—75°.

	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{11}(C_2H_5)O_3$
C	69.19 pCt.	69.23 pCt.
H	7.53 -	7.69 -

Bromprodukt. Dargestellt durch Verreiben der Säure mit Brom und Verjagen des überschüssigen Broms und Bromwasserstoffs im Wasserbade. Weisse, krystallinische Masse. In verdünntem Alkohol aufgenommen, scheidet es sich zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch. Die Substanz ist wasserfrei und erwies sich im Wesentlichen als zweifach gebromte Säure.

	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{10}Br_2O_3$
C	36.24 pCt.	35.50 pCt.
H	2.98 -	2.96 -
Ba	46.72 -	47.34 -

Eine weitere Einwirkung von Brom lieferte auch kein einheitliches Produkt, es entwickelte sich CO_2 und es trat deutlich der Geruch nach Bromphenol auf.

Was nun die Constitution der neuen Säure anlangt, so kann man bei ihrer im Vorstehenden bewiesenen Formel und ihrer Abstammung aus Thymol nur folgende zwei Fälle unterscheiden.

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\ m\\C_3H_7\ p\end{cases}\qquad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\ m\\C_3H_5O_2\ p.\end{cases}$$

Es schien sehr einfach, durch die Darstellung des betreffenden Phenols, das bei Abspaltung von Kohlensäure daraus erhalten werden musste, resp. durch die Oxydationsprodukte desselben, diese Frage zu entscheiden.

War die Säure nach der ersten Formel zusammengesetzt, so sollte man ein Orthopropylphenol und daraus weiterhin Salicylsäure erhalten. Drückte aber die zweite ihre Constitution aus, so war ein Methyl-Aethylphenol zu erwarten, das bei der Oxydation Oxyterephtalsäure liefern musste. Leider ist es nicht möglich die genannte Reaction in gewünschter Weise auszuführen.

Beim Erhitzen der Thymooxycuminsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre findet bei 200° noch keine Einwirkung statt. Erhitzt man höher bis gegen 250°, so beobachtet man ebenfalls, dass die grösste Menge der Säure noch unzersetzt ist, dass sich aber an vielen Stellen schon braunschwarze, theerige Massen ausgeschieden haben, welche ein weiteres Erhitzen als für den angedeuteten Zweck fruchtlos erscheinen lassen.

Auch das Erhitzen der Säure für sich führt nicht zum Ziele. Man beobachtet über 300° die Erscheinung des Siedens.

Langsam färbt sich die Substanz gelb und endlich destillirt ein gelbes Oel, das sehr bald krystallinisch erstarrt. Im Rückstand bleibt eine bräunliche, colophoniumartige Masse, die beim weiteren Erhitzen sich dunkel färbt, auch noch zum Theile destillirbar ist, aber sich dabei mehr und mehr zu zersetzen scheint. Auch das Auftreten von Wasser beobachtet man deutlich, wenn man mit etwas grösseren Mengen Substanz arbeitet. Das Destillat besteht grösstentheils aus unveränderter Säure. Man löst in siedendem Wasser, filtrirt von einigen gelblichen Flocken und erhält nach dem Auskühlen Thymooxycuminsäure in den bekannten Formen vom Schmelzpunkte 143°. Das in Wasser Unlösliche befindet sich hauptsächlich im Rückstande. Man kocht nochmals mit Wasser aus, um Spuren von Thymooxycuminsäure zu entfernen und löst dann in Kalilauge. Die Substanz löst sich leicht. Die Flüssigkeit ist mehr oder weniger roth gefärbt. Nach längerem Kochen säuert man mit Schwefelsäure an, wobei geringe Trübung eintritt, schüttelt mit Aether, verdampft denselben und nimmt den Rückstand in siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle auf. Nach dem Erkalten scheiden sich sehr bald Krystalle mit allen Eigenschaften der Thymooxycuminsäure ab. Schmelzpunkt 143°. Die in Wasser unlösliche, in Kali lösliche Substanz ist demgemäss als ein Anhydrid zu betrachten, vielleicht mit Spuren eines Condensationsproduktes. In Alkohol ist das Anhydrid leicht löslich, wird aber daraus ebenfalls nur in amorphem Zustande erhalten.

Bei 150° getrocknet und analysirt gab es

	Gefunden	Berechn. für $C_{20}H_{22}O_5$
C	70.07 pCt.	70.18 pCt.
H	6.08 -	6.43 -

Die Substanz hat sich demgemäss nach der Gleichung gebildet

$$2\,C_{10}H_{12}O_3 = H_2O + C_{20}H_{22}O_5.$$

Es blieb noch der Versuch übrig durch Erhitzen mit Aetzkalk, Kohlensäure abzuspalten, um zum betreffenden Phenol zu gelangen. Leider gab auch dieser Versuch nicht das erwartete Resultat. Führt man denselben in der gewöhnlichen Weise aus, so erhält man ein Destillat, das nach Phenol aber zugleich auch etwas aromatisch riecht und sich in Kalilauge nur zum Theile löst. Durch aufeinander folgendes Ausschütteln der kalischen und dann der wieder angesäuerten Lösung erhält man zwei verschiedene Substanzen, von denen die erste einen anisolartigen, etwas scharfen Geruch besass und circa bei 200 bis 205° siedete, während die zweite phenolartig roch und zwischen 180—190° überging.

Analysen und Dampfdichten beider Körper deuten auf Gemenge.

Der erste gab Zahlen die auf die Formel $C_8H_{10}O$ und $C_9H_{12}O$ deuten, dem entsprechend auch die Dichten 4.45 und 4.47 gefunden wurden (berechnet für $C_8H_{10}O$, D = 4.22, für $C_9H_{12}O$, D = 4.71).

Der zweite scheint Phenol und vielleicht Kresol zu enthalten, wofür ebenfalls die Analysen und Dampfdichte (gefunden D = 3.38, für Phenol D = 3.25, für Kresol D = 3.74) sprechen. Derselbe gab in viel Wasser gelöst eine bläuliche, schnell verblassende Eisenreaction und mit überschüssigem Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag, der aus zwei Körpern bestand, von denen der eine nach dem Umkrystallisiren nach Krystallform, Geruch und Schmelzpunkt als Tribromphenol erkannt wurde.

Das anisolartige Produkt lässt sich, wenn auch nur theilweise und sehr schwierig durch Einschliessen mit Jodwasserstoff bei 180° in einen phenolartigen Körper überführen, der mit Bromwasser dieselben Derivate lieferte, wie das oben genannte Phenol.

Die Bildung von ätherartigen Abkömmlingen des Phenols (oder Kresols) lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass beim Erhitzen der Säure mit Aetzkalk, Propylen oder vielleicht Aethylen abgespalten wird, das sich im *statu nascendi* mit dem zugleich entstehenden Phenol vereinigt, eine Reaction, die nach der Mittheilung von Kastropp (Diese Berichte X, 1685) sehr wohl eintreten kann.

Die Bildung aller dieser Körper aber giebt, da das erwartete Propyl- oder Methyläthyphenol nicht entstand, wohl kaum einen Aufschluss darüber, welche der beiden oben angeführten Formeln der Thymooxycuminsäure zuzusprechen sei.

Die Entstehung eines Anhydrids $C_{20}H_{22}O_5$ und der Mangel einer farbigen (blauen oder rothen) Eisenreaction, welche mehr oder weniger alle Säuren zeigen, die das Hydroxyl der carboxylirten Seitenkette benachbart enthalten, worauf auch Tiemann und Schotten (Diese Berichte XI, 782) aufmerksam gemacht haben, scheinen mir jedoch für die erstgenannte Formel zu sprechen.

Thymooxycuminsäure lässt sich, wenn auch etwas schwierig, durch schmelzendes Kali weiter oxydiren. Man erhält eine gewisse Menge Oxyterephtalsäure, aber stets auch eine durch Bleizucker leicht fällbare, in Wasser leicht lösliche Säure mit rother Eisenreaction.

Die Oxybenzoësäure habe ich aus den ersten Mutterlaugen, aus welchen Oxyterephtalsäure und Thymooxycuminsäure auskrystallisirt waren, nach Entfernung der durch Bleiacetat fällbaren Substanzen dargestellt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt und sie an ihren bekannten Eigenschaften, Schmelzpunkte, sowie durch die Analyse sicher als solche erkannt.

Ihre Bildung lässt sich dadurch erklären, dass in der Kalischmelze von einem Theile des Thymols Propylen abgespalten und zugleich das Methyl oxydirt wird.

Sie kann aber auch aus der schon gebildeten Oxyterephtalsäure entstehen, welche beim längeren starken Erhitzen mit K H O wenigstens zum Theile in Oxybenzoësäure übergeht, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe.

In dem durch Bleizucker entstehenden Niederschlage sind mindestens zwei Körper enthalten, die ich bisher noch nicht vollständig trennen konnte, weshalb ich auch über die in meiner vorläufigen Notiz Thymolsäure genannte Verbindung, deren Formel ich damals mit Vorbehalt gab, noch nichts Genaueres mittheilen kann. Die Untersuchung darüber setze ich fort. — Die Oxytoluylsäure, welche Jacobsen aus Thymol erhalten hat, habe ich nie, wenigstens nicht in deutlich nachweisbarer Menge erhalten können. Oft habe ich den ursprünglichen Aetherauszug der angesäuerten Schmelze, ebenso wie die aus dem Bleiniederschlage erhaltenen Substanzen, die ja die Oxytoluylsäure enthalten mussten mit gespannten Wasserdämpfen destillirt, aber nie mehr als Spuren fester Säuren im Destillate erhalten, die mit Eisenschlorid allerdings eine rothe Farbenreaction, aber sonst keine für die betreffende Oxytoluylsäure charakteristischen Eigenschaften zeigte. Ich bemerke noch, dass ich mindestens 3000 g Thymol in verschiedenen Partien verarbeitet und jedes Mal die oben beschriebene Oxycuminsäure, sowie auch die anderen Säuren erhalten habe. Die Ausbeute betrug circa 20 pCt. an krystallisirten Rohprodukten und ebensoviel wurde an Thymol aus den Filterrückständen zurück gewonnen.

Wien, I. Universitäts-Laboratorium.

---

411. G. Goldschmiedt: Ueber Idrialin.

Vorläufige Mittheilung.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 18. Juli 1878.]
(Eingegangen am 3. August.)

Schon vor längerer Zeit habe ich mit kleinen Proben des im Quecksilbererz von Idria vorkommenden Idrialits Versuche unternommen, die dahin gerichtet waren, womöglich die Natur der diesem Minerale zu Grunde liegenden organischen Verbindung aufzuklären. Vor kurzem bin ich nun in den Besitz so grosser Mengen dieses kostbaren Körpers gelangt, dass ich wohl hoffen darf, das angestellte Ziel zu erreichen. Die bisher erzielten Resultate weisen darauf hin, dass das Idrialin bezüglich seiner chemischen Constitution unter den unter-

suchten Körpern ziemlich vereinzelt dasteht, und die Verhältnisse sind jedenfalls so complicirt, dass deren Untersuchung noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Die grosse Schnelligkeit, mit welcher chemische Arbeiten in jetziger Zeit publicirt werden und das häufige Zutreffen, dass gleiche Untersuchungen an verschiedenen Orten gleichzeitig in Angriff genommen werden, werden es einmal motivirt erscheinen lassen, wenn ich, um dieses Untersuchungsgebiet mir sicher zu wahren, die bisherigen Ergebnisse meiner Arbeit, trotzdem sie noch sehr lückenhaft sind, in Folgendem mittheile.

Das Idrialin wurde aus dem Minerale durch Destillation im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom oder durch Lösungsmittel (Amylalkohol, Terpentinöl oder Xylol) gewonnen. Zur Reinigung wurde es wiederholt aus siedendem Xylol, indem es am leichtesten löslich ist, umkrystallisirt. Die auf verschiedenem Wege erhaltene Substanz gab bei einer Reihe von Analysen, die mit derselben ausgeführt wurden, sehr nahe unter einander stimmende Zahlen, welche auch genau mit den von einander wenig differirenden Analysen Bödecker's[1]) übereinstimmen; auch die noch älteren Analysen Dumas'[2]) und Laurent's[3]) geben, worauf schon einmal[4]) hingewiesen wurde, sehr ähnliche Werthe, wenn man sie nach den neuen Atomgewichten umrechnet.

Ausserdem existiren noch Analysen von Schrötter[5]), die aber mit dem rohen Minerale ausgeführt und bei denen die für Kohlenstoff und Wasserstoff analytisch gefundenen Zahlen auf 100 bezogen wurden; diese Letzteren sind also für die Entscheidung der Frage, ob das Idrialin ein kohlenwasserstoff- oder ein sauerstoffhaltiger Körper, unbrauchbar. Die folgende Zusammenstellung lässt es aber unzweifelhaft erscheinen, dass letzteres der Fall ist.

	Dumas	Laurents	Bödecker (Mittel)	Goldschmiedt (Mittel)
C	91.8	91.7	91.7	91.71
H	5.1	5.3	5.3	5.32

Es ist demnach nicht einzusehen, wesshalb in mehreren neuen Lehrbüchern der organischen Chemie das Idralin ohne Weiteres den aromatischen Kohlenwasserstoffen angereiht wird. Dass das Idrialin wirklich sauerstoffhaltig, dürfte also hierdurch für erwiesen gelten, umsomehr, als ich mich von der Abwesenheit von Stickstoff und Schwefel überzeugt habe. Die von Bödecker aufgestellte Formel $C_{42} H_{38} O$ stimmt recht gut für die gefundenen Zahlen, besser noch aber die Formel $C_{40} H_{38} O$, die ich auch deshalb für wahrscheinlicher

[1]) Ann. Chem. Pharm. LII, 100.
[2]) Annales de Chim. et Phys. 50, 198.
[3]) Ebendaselbst 66, 148.
[4]) Gerhardt, Lehrbuch d. org. Chemie IV, 327.
[5]) Baumgartner's Zeitschr. für Physik u. verw. Wissenschaft.

halten muss, weil die für mehrere Substitutionsprodukte gefundene Zusammensetzung leichter mit derselben in befriedigende Uebereinstimmung zu bringen ist.

Die Angabe Dumas', das Idrialin zersetze sich zum grössten Theile ($\frac{9}{10}$) bei der Destillation, fand ich nur mit Einschränkung bestätigt.

Man kann das reine Idrialin ohne erheblichen Verlust in einem indifferenten Gasstrome destilliren, wobei nur ein sehr geringer kohliger Rückstand hinterbleibt. Es war also die Hoffnung berechtigt, eine Dampfdichtebestimmung mit so kleinen Mengen Substanz, wie sie bei der V. Meyer'schen Methode in Anwendung kommen, werde einen annähernden Aufschluss über die Molekulargrösse des Idrialins geben; der Versuch misslang, weil die Temperatur des kochenden Schwefels zur vollständigen Verdampfung dieses Körpers, dessen Siedepunkt also jedenfalls über 444° C. liegt, nicht ausreicht. Eine zweite Bestimmung im Schwefeldampfe bei einem Drucke von nur 82.9 mm Quecksilber, nach demselben Verfahren ausgeführt, welches Sommaruga zur Bestimmung der Molekulargrösse des Indigo kürzlich mit Erfolg eingeschlagen hat, ergab kein brauchbares Resultat. Gegen chemische Reagentien ist das Idrialin sehr widerstandsfähig; eine grosse Zahl von Versuchen, durch Einwirkung der verschiedensten Stoffe Derivate oder Spaltungsprodukte zu erhalten, misslang vollständig.

Ich beschränke mich darauf, hier diejenigen, die ein positives Resultat lieferten, mitzutheilen. Eine Bromverbindung des Idrialins von der Zusammensetzung $C_{40}H_{22}Br_6O$ entsteht, wenn man eine kochende Lösung desselben in Eisessig so lange mit Brom versetzt, als Entfärbung stattfindet. Eine an Brom reichere Verbindung bildet sich beim Zusammenbringen von Brom mit Idrialin unter Wasser. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{40}H_{19}Br_9O$. Einen Aufschluss über die Natur des Idralins zu geben, verspricht dessen Oxydationsprodukt, welches bei Behandlung desselben mit Chromsäure in kochender Lösung von Eisessig entsteht. Neben einem sauerstoffreicheren harzigen, in Alkohol leichter löslichen Körper bildet sich hierbei eine rothe, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Verbindung, welche nach mehreren Analysen $C_{40}H_{20}O_5$ ist. Aus derselben lässt sich durch Destillation über Zinkstaub Idrialin regeneriren. Sie ist ausgezeichnet durch die prachtvolle violette, sehr intensive Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Besonders merkwürdig erscheint folgendes Verhalten. Erhitzt man diese Verbindung im Wasserstoffstrom im Oel- oder Paraffinbade, so geht bei circa 280° ein beinahe farbloses, im Retortenhalse sofort strahlig krystallinisch erstarrendes Oel über.

Die Krystalle wurden nach dem Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt und hatten sehr nahe die Zusammensetzung der Stearinsäure; auch ihr Schmelzpunkt wies auf diese Säure hin. Die Substanz gab mit Natronlauge verseift eine lösliche, schäumende Seife, die durch Kochsalz ausgesalzen werden konnte.

Als Rückstand in der Retorte bleibt eine schwarze, glänzende, spröde Masse, deren nähere Untersuchung vielleicht die Möglichkeit bieten wird, diese auffallende Beobachtung der Bildung eines Fettkörpers aus einer so wasserstoffarmen Substanz zu erklären.

Vorläufig muss auf die Discussion derselben verzichtet werden.

Ich will noch erwähnen, dass ich einmal aus dem Oxydationsprodukte neben dem eben beschriebenen einen in Alkohol etwas schwerer löslichen Körper isoliren konnte, der sich dadurch von dem ersteren unterscheidet, dass schon kleine Mengen desselben concentrirte Schwefelsäure intensiv smaragdgrün färben; er hat dieselbe procentische Zusammensetzung.

Ob er ebenfalls unter entsprechenden Umständen Stearinsäure liefert, soll Gegenstand weiteren Studiums werden.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir die Mittheilung, dass ich die Untersuchung des von mir im „Stupp" von Idria entdeckten Kohlenwasserstoffes, dem ich den Namen Idryl beilegte, fortsetze. Fittig [1]) hat denselben später im Steinkohlentheer aufgefunden und und Fluoranthen genannt. Die Priorität meiner Entdeckung möchte ich hiermit gegenüber den Aeusserungen Atterberg's gewahrt haben.

Wien, Univ.-Laborat. des Prof. v. Barth.

---

412. Fr. Kessel: Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 5. August.)

Ich habe im Laufe der verflossenen Zeit meine Untersuchungen über oben genannten Gegenstand fortgesetzt und bin dabei zu einigen nicht uninteressanten Resultaten gelangt, welche ich mir im Folgenden erlaube der Gesellschaft mitzutheilen.

In meiner früheren Mittheilung [3]) habe ich darauf hingewiesen, dass die Zusammensetzung des gelben Salzes ($Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3.CuS$)

---

[1]) Diese Berichte X, 2141.
[2]) Ebendaselbst XI, 1224.
[3]) Ebendaselbst X, 1677, 2000.

um so mehr sich veränderte, je niedriger bei seiner Darstellung die Temperatur gehalten wird.

Bei — 10° dargestellt, hatte das Salz eine von der obigen vollständig verschiedene Zusammensetzung. Erniedrigt man die Temperatur noch weiter, so scheiden sich aus den vereinigten Lösungen von $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$ licht-schwefelgelbe Krystallkrusten aus, die sich in eiskaltem Wasser farblos lösen. Wird eine solche Lösung sich selbst überlassen, so scheidet sich aus ihr mit dem allmäligen Zunehmen der Temperatur das erwähnte gelbe Salz aus.

Aus diesem Verhalten folgt, dass bei Temperaturen unter — 10° nur lösliche Doppelsalze mit wahrscheinlich noch grösserem Gehalte an $S_2O_3Na_2$ gebildet werden.

Nach langem Suchen ist es mir endlich gelungen, das gelbe Salz in der von Siewert gegebenen Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3 . CuS$ zu erhalten. Man kann die Lösungen von $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$ bei gewöhnlicher Temperatur zusammenfügen, wenn man nur Sorge trägt, dass während des Ausscheidens des Salzes die Temperatur der Flüssigkeit durch zeitweiliges Hineinwerfen von Schnee auf 0° gehalten wird.

So dargestelltes gelbes Salz ergab folgende Resultate:

Cu	34.16	pCt.
Na	8.53	-
S	28.78	-
H_2O	11.07	-
O	17.46	- (ber.)

hieraus berechnet sich die Procentzusammensetzung des wasserfreien Salzes zu:

Cu	38.41
Na	9.59
S	32.36
O	19.63.

Für die Formel $Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3 . CuS$ berechnen sich:

Cu_2	190.5	38.67	pCt.
Na_2	46	9.34	-
S_5	160	32.48	-
O_6	96	19.49	-
		99.98	pCt.

Diese Zahlen stimmen mit der gefundenen, so weit es von einer so complicirt zusammengesetzten und so leicht zersetzlichen Substanz zu erwarten ist, gut überein.

Der Unterschied zwischen meinen und den Siewert'schen Zahlen ist nur bedingt durch einen anderen Wassergehalt; im wasserfreien Zustande besteht vollkommene Uebereinstimmung.

Dass als Verhältniss, in welchem beide Salze bei der Bildung von $Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3 . CuS$ aufeinander reagiren, keineswegs das von Siewert angegebene, sondern $2S_2O_3Na_2 : CuSO_4$ oder ein Multiplum hiervon ist, ergiebt sich aus dem Folgenden:

Setzt man zu einer Lösung von $S_2O_3Na_2$ Kupfersulfatlösung im Ueberschuss, so giebt das Gemenge mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung einen kupferrothen Niederschlag von Ferrocyankupfer. Lässt man dagegen $S_2O_3Na_2$ vorwalten, dann entsteht in der Lösung auf Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ ein rein weisser Niederschlag, der bald röthlich, später unter Abscheidung von CuS missfarbig wird.

Arbeitet man nun mit Lösungen von bestimmter Stärke, so kann man von diesem Verhalten als Indicator (Tüpfelmethode) zur Ermittelung der auf einander reagirenden Mengen beider Salze Gebrauch machen. Nach einigen Vorversuchen kann man mit Hilfe dieser Methode, besonders wenn man die entstehende Färbung mit der, die eine sehr verdünnte $CuSO_4$-Lösung allein mit dem Reagens hervorruft, vergleicht, sehr leicht und sicher den Endpunkt der Reaction erkennen.

Um möglichen Einfluss der Concentration auf die Mengenverhältnisse zu vermeiden, habe ich mit Lösungen von derselben Concentration gearbeitet, wie ich sie zur Darstellung des Salzes im Grossen anwandte.

Stärke der Lösungen.

	$1Na_2S_2O_3$	$2CuSO_4$
10 ccm =	1.659 g	1.0728 g

20 ccm der $Na_2S_2O_3$-Lösung erforderten bei 0°:

I)	15.6 ccm	$CuSO_4$-Lösung
II)	15.8 -	-
III)	15.7 -	-
IV)	15.8 -	-
V)	15.65 -	-
VI)	15.7 -	-
im Mittel	15.7 -	-

Diese 15.7 ccm entsprechen einem Gehalt von 1.6843 g $CuSO_4$; folglich erfordern 3.318 g $Na_2S_2O_3$ 1.6843 g $CuSO_4$ oder 158 g (1 Mol. $S_2O_3Na_2$) erfordern

$$= 80.20\,g = \frac{159.5}{2} = 79.75 = \frac{CuSO_4}{2}.$$

Die Reaction erfolgt somit im Verhältniss von $2S_2O_3Na_2 : CuSO_4$ oder einem Multiplum hiervon.

Für das Siewert'sche Verhältniss $5S_2O_3Na_2 : 3CuSO_4$ berechnen sich auf 158 g $S_2O_3Na_2$, 95.7 g $CuSO_4$.

Der Bildung des Salzes geht jedenfalls die eines Doppelsalzes mit mehr $S_2O_3Na_2$ voraus, wie sich dies aus der plötzlichen Gelbfärbung nach einem gewissen Zusatz von $CuSO_4$-Lösung, sowie auch aus folgendem Verhalten ergiebt.

Versetzt man das farblose Gemenge von $CuSO_4$ mit überschüssigem $S_2O_3Na_2$ mit Natronlauge, so entsteht kein Niederschlag in der Kälte. Setzt man jedoch dem Gemenge der beiden Salze noch so viel $CuSO_4$-Lösung hinzu, dass eben die Gelbfärbung eintritt, dann bewirkt NaOH sofort einen Niederschlag von Cu_2O. Die gelbe Lösung, durch mehr $Na_2S_2O_3$ wieder entfärbt, zeigte dieses Verhalten wieder nicht mehr u. s. w.

Es schien mir nicht uninteressant, die bei der Bildung des Salzes entstehende freie Schwefelsäure zu bestimmen, da sich daraus vielleicht Schlüsse auf den Verlauf der Reaction ziehen liessen.

Die Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 ccm $CuSO_4$-Lösung (enth. 1.0728 g) wurden mit einem Ueberschuss von $S_2O_3Na_2$ versetzt und das Gemenge auf einmal in eine siedende Lösung von $S_2O_3Na_2$ eingetragen.

Da die Zersetzung des gelben Salzes bei 100°:

$$\begin{matrix} Cu\cdots S_2O_3Na \\ \vdots \\ Cu\cdots S_2O_3Na \end{matrix}, CuS = 3CuS + SO_4Na_2 + SO_2$$

erfolgte, so musste die bei der Bildung freiwerdende Schwefelsäure aus dem überschüssigen $S_2O_3Na_2$ Schwefel abscheiden und zwar im folgenden Verhältnisse:

$$S_2O_3Na_2 + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + OH_2 + SO_2 + S.$$

Der nach anhaltendem Kochen entstandene Niederschlag (CuS und S) wurde nach dem Auswaschen sammt dem Filter mit NO_3H in ein Rohr eingeschlossen und bis zur vollständigen Oxydation erhitzt. Der aus der resultirenden Flüssigkeit mit $BaCl_2$ gefällte schwefelsaure Baryt betrug 2.3609 g $BaSo_4$ entsprechend 0.3242 g S.

Die angewandte Menge $CuSO_4$ enthält 0.2152 g Schwefel.

Der Ueberschuss (0.109 g S) ist also der aus dem unterschwefligsauren Natron stammende Schwefel.

Auf $CuSO_4$ 159.5 g berechnet beträgt seine Menge 16.25 g; folglich werden auf je 2 Mol. $CuSO_4$ 1 Atom Schwefel, entsprechend 1 Mol. SO_4N_2, frei und dieses Verhältniss entspricht vollkommen der ersten Phase der Reaction:

$$\left.\begin{matrix} S_2O_3Na_2 \\ S_2O_3Na_2 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} CuSO_4 \\ CuSO_3.O \end{matrix}\right. = Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3 + SO_4Na_2 + SO_3 + O.$$

Das zur Zusammensetzung des Salzes gehörige CuS kann somit nicht durch Zersetzung von $\overset{II}{Cu}S_2O_3$:

$$(S_2O_3Cu = SO_3 + CuS)$$

entstanden sein, da in diesem Falle auf

$$1 \text{ Mol. } CuSO_4 : \frac{2}{3} \text{ At. S } (21.3\,g)$$

hätten ausgeschieden werden müssen.

In einem zweiten Versuch wurden auf 159.5 g $CuSO_4$ 16.31 g Schwefel abgeschieden.

Die etwas zu gross gefundene Schwefelmenge findet ihre Erklärung in dem in der früheren Mittheilung (S. 1681) erwähnten Umstand.

Das über Schwefelsäure getrocknete gelbe Salz verwandte ich zur Darstellung des früher erwähnten weissen Salzes. Wie früher beschrieben, brachte ich das Salz mit sehr concentrirter Salzsäure bei 0° zusammen und war nicht wenig erstaunt, sich diesmal das Salz mit tiefdunkelbrauner Farbe in der Salzsäure lösen, anstatt in die weisse, unlösliche Masse übergehen zu sehen. Bei den früheren Darstellungen des weissen Salzes wandte ich das gelbe Salz im feuchten, frisch auskrystallisirtem Zustande an, wobei es regelmässig in die weisse, unlösliche Masse überging. Das verschiedene Verhalten kann, da ich diesmal über SO_4H_2 getrocknetes Salz mit HCl behandelte, nur im verschiedenen Wassergehalte beider Salze begründet sein.

Zusatz von Alkohol schlägt aus der braunen Lösung ein chocoladenbraunes Pulver nieder, der ablaufende Alkohol enthält viel $CuCl_2$ gelöst. Der Niederschlag wurde wiederholt mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigte er folgende Eigenschaften:

Erhitzen . .	zersetzt zu: CuS, SO_2, S, SO_4Na_2.
H_2O	löslich, unverändert.
Verd. HCl .	löslich, unverändert.
Kochen . . .	die wässrige Lösung wird nicht verändert. Die HCl-Lösung giebt unter Entwickelung von SO_2 einen Niederschlag von CuS.
Zn	entwickelt mit der HCl-Lösung SH_2.
NaOH . . .	fällt die verdünnte H_2O-Lösung nicht.
—	aus der conc. H_2O-Lösung wird ein Gemenge von Cu_2O und CuS niedergeschlagen.
NH_3	verändert die wässrige Lösung nicht in der Kälte; beim Kochen wird unter Blaufärbung der Flüssigkeit CuS abgeschieden.
NH_4SH . .	fällt die wässrige Lösung nicht.

Aus diesem qualitativen Verhalten ergiebt sich mit ziemlicher Sicherheit, dass hier abermals ein unterschwefligsaures Salz vorliegt.

Obgleich durch die Erfahrung von den grossen Schwierigkeiten überzeugt, welche die Reindarstellung so complicirt zusammengesetzter

Körper bietet, habe ich es doch nicht unterlassen, das neue Salz zu analysiren und bin dabei zu befriedigenden Resultaten gekommen.

Das über SO_4H_2 getrocknete Salz bestand aus:

Cu	27.30	pCt.
Na	16.92	-
S	20.01	-
Cl	19.04	-
H_2O	6.05	-
O	10.08	- (berechnet).

Da das Chlor sich darin in Verbindung mit Na vorfand und 19.04 Cl 12.33 Na = 31,77 NaCl entsprechen, so berechnet sich nach Abzug von NaCl und H_2O die procentige Zusammensetzung des wasserfreien Körpers zu:

Cu	43.62	pCt.
Na	7.33	-
S	32.93	-
O	16.11	-

Demnach kommt ihm die Zusammensetzung:

$$Cu_4Na_2S_6O_6 = [(S_2O_3)_2Cu_2Na_2](CuS)_2$$

zu. Hierfür berechnet sich:

Cu_4	254	43.19	pCt.
Na_2	46	7.82	-
S_6	191	32.65	-
O_6	96	16.32	-

Die Einwirkung der HCl-Lösung hat also in der Abspaltung eines $S_2O_3Cu_2Na_2$-Restes aus 2 Molekülen des gelben Salzes bestanden:

$$\frac{|(S_2O_3)_2Cu_2Na_2 . CuS}{(S_2O_3)_2Cu_2Na_2|\underline{CuS}} = [(S_2O_3)_2Cu_2Na_2](CuS)_2 + (S_2O_3)_2Cu_2Na_2.$$

Welche weitere Veränderung der abgespaltene Rest erleidet, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

413. E. v. Gerichten und W. Rössler: Ueber die α-Oxyparatoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Diese Oxytoluylsäure wurde zuerst erhalten von Flesch[1]) aus Sulfotoluylsäure, die dem Carvacrol entspricht, später von dem einen von uns aus Chlorparatoluylsäure (Schmelzp. 196°)[2]) und aus Bromparatoluylsäure (Schmelzp. 204°); zuletzt wurde sie von uns darge-

[1]) Diese Berichte VI, 481. [2]) Ebendaselbst X, 2229 und XI, 368.

stellt aus der Nitrotoluylsäure[1]) vom Schmelzp. 190°. Diese Oxytoluylsäure nun wurde einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, deren Resultate in folgendem kurz gegeben werden sollen, mit Vorbehalt ausführlicherer Mittheilung an anderem Orte.

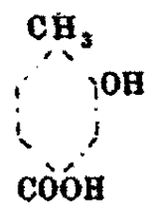
Die Säure krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, schwer löslich im kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform. Ihr Schmelzp. liegt bei 203—204° (uncorrig.), 206—207 (corrig.). Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Besonders charakteristisch für die Säure ist ihr in schönen, diamantglänzenden Nadeldrusen krystallisirendes Bleisalz mit 2 Mol. H_2O. Weiter wurde untersucht das Calciumsalz (4 Mol. H_2O) und das Bariumsalz. Der Aethyläther der Säure krystallisirt in schönen, wavelitartigen Drusen, hat den Schmelzp. 74—75°, Erstarrungspunkt bei 60—62°. Der Dimethyläther wurde in Nadeln erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Kalihydrat in geschlossenem Rohr auf 140°, aber nicht weiter untersucht. Durch Kochen mit Kalihydrat wurde daraus die Methyloxytoluylsäure (Schmelzp. 156°) erhalten. Letztere krystallisirt in schönen, sublimirbaren Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihr Bariumsalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O.

Beim Erhitzen der Säure in geschlossenem Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 240° (ca. 6 Stunden) wurde dieselbe nicht gespalten; beim Oeffnen der Röhren zeigte sich nur ein schwacher Phenolgeruch und beim Erkalten schied sich die Säure in langen Nadeln unverändert wieder aus. Auch bei 270° konnte keine Spaltung erzielt werden. Die Säure verhält sich demnach ganz analog der Metaoxybenzoësäure, aus welcher Ladenburg[2]) ebenfalls kein Kresol durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure abspalten konnte, während die beiden Isomeren bei dieser Behandlung bekanntlich sehr leicht gespalten werden. Destillation des Kaliumsalzes mit Aetzkalk lieferte ein Kresol, dessen Siedepunkt bei 185—187° lag. Dasselbe wurde bei niederer Temperatur dickflüssig, aber nicht fest, ein Verhalten, das allenfalls gegen Orthokresol und für Metakresol sprechen könnte, wenn dasselbe nicht schwer zu beseitigenden Spuren von Wasser zuzuschreiben wäre. Wir hatten überhaupt zu wenig (nur ca. 2 g) von diesem Kresol in Händen, als das wir dasselbe einem materialraubenden Reinigungsprocess hätten unterwerfen können. Als Orthokresol wird es ausser durch seinen Siedepunkt, durch sein Verhalten gegen schmelzendes Kali charakterisirt; die einzige Säure, die bei Behandlung des Kresol mit schmelzendem Kali resultirt, wurde mit aller

[1]) Diese Berichte XI, 705.
[2]) Ebendaselbst VII, 1686.

Sicherheit als Salicylsäure erkannt (Schmelzp. 155°, Eisenchloridreaktion, Bariumsalz u. s. w.).

Demnach ist diese Flesch'sche Oxytoluysäure aufzufassen als α-Oxyparatoluylsäure, wenn man unter α-Derivaten diejenigen Derivate des Paracymols und der Paratoluylsäure versteht, welche das Wasserstoff im Kern substituirende Atom in Orthostellung zu Methyl tragen. — Das ihr zukommende Schema ist folgendes:



Damit ist aber auch die Constitution einer Reihe von Paracymol- resp. Paratoluylsäurederivaten gegeben und es stellt sich als allgemeine Gesetzmässigkeit heraus, dass beim Eintritt negativer Atome oder Atomcomplexe in den Kern des Paracymols (wahrscheinlich aller paradialkylsubstituirter Benzole) und der Paratoluylsäure bei directer Einwirkung von Cl, Br, NO_3H, SO_4H_2, erstere in Orthostellung treten zu Methyl.

Erlangen, im Juli 1878.

---

414. W. Koenigs: Einwirkung von rauchender Salpetersäure und von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das Verhalten von Sulfinsäuren gegen rauchende Salpetersäure ist zuerst von Otto und Ostrop [1]) bei der Benzolsulfinsäure und später von Otto und v. Gruber [2]) bei der Toluolsulfinsäure beobachtet worden. Sie erhielten so zwei Körper $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$ und $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$, welche sie Diazotrisulfobenzol- und Diazotrisulfotoluolhydrür nennen, und sie schreiben die Bildung dieser Körper der Einwirkung der salpetrigen Säure zu — eine Ansicht, welche sie bei der Toluolsulfinsäure direct durch das Experiment bestätigt fanden und der sie in folgender Gleichung Ausdruck gaben:

$$3\,C_6H_6SO_2 + 2\,NHO_2 = C_{18}H_{16}N_2S_3O_6 + 2\,H_2O + 2\,O.$$

Es schien mir nun interessant zu prüfen, ob ein Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$, der nach dieser Gleichung entstanden sein sollte, die drei Benzolsulfurylreste noch intact enthielte,

---

[1]) Ann. Chem. und Pharm. 141, S. 365.

[2]) Ebendaselbst 145, S. 19.

ob er also $(C_6H_5SO_2)_3N_2H$ wäre, etwa ein Tribenzsulfhydrazin $\begin{matrix} N(C_6H_5SO_2)_2 \\ \vdots \\ N\cdots C_6H_5SO_2 \\ H \end{matrix}$. Man durfte dann vielleicht hoffen nach den Erfahrungen, welche über Aethyl- und Phenylhydrazinderivate mit sauren Gruppen vorliegen, durch Spaltung jener Verbindung Benzolsulfosäure und ein Salz des bisher noch hypothetischen Hydrazins zu erhalten.

Leider ist mir die Darstellung des Körpers $C_{18}H_{16}N_2S_3O_7$ nach den Vorschriften von Otto und v. Gruber nicht gelungen. Die Behandlung mit rauchender Salpetersäure führte ebensowenig zum gewünschten Ziel wie die mit salpetriger Säure, sondern stets zu der Verbindung $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5SO_2)_3NO$, welche ich vor einiger Zeit aus Dibenzsulfhydroxamsäure [1]) $(C_6H_5SO_2)_2N\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$ und salpetriger Säure erhielt. Im Uebrigen fand ich die Beobachtungen der genannten Forscher vollkommen bestätigt; selbst Schmelzpunkt und Eigenschaften des erhaltenen Produkts stimmen mit denen der gesuchten Verbindung $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$, so weit dieselbe von Otto und Ostrop überhaupt beschrieben ist, überein. Die einzig wesentliche Differenz ergab die Stickstoffbestimmung, welche, nach Dumas Methode angestellt, stets die Hälfte des von den genannten Chemikern gefundenen Stickstoffgehalts lieferte, entsprechend der Formel $C_{18}H_{15}NS_3O_7$. Mit diesem Resultat steht auch das von Zuckschwerdt [2]) beobachtete Verhalten des äthylsulfinsauren Zinks gegen Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht im Einklang; es wurde so eine Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_7 = (C_2H_5SO_2)_3NO$ erhalten.

Der Methode von Otto und Ostrop folgend, trug ich in 30 g rauchender Salpetersäure von 1.475 spec. Gew. nach und nach 20 g aus Wasser umkrystallisirter lufttrockner Benzolsulfinsäure ein, unter Kühlen mit Eiswasser. Dieselbe löst sich unter Zischen und Erwärmung. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, und es schied sich eine klebrig-weiche, gelbliche Masse ab, welche in verdünnter Natronlauge unlöslich ist. Dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, zweimal umkrystallisirt. Das Filtrat von Rohprodukt zeigte Nitrobenzol-Geruch und wenig freie Schwefelsäure, wie Otto und Ostrop angeben. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 98.5° und waren identisch mit der früher von mir erhaltenen Verbindung $C_{18}H_{15}NS_3O_7$. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab:

---

[1]) Diese Berichte XI, 615.

[2]) Ann. Chem. und Pharm. 174, S. 308.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{18}H_{15}NS_3O_7$	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$
C	48.06 pCt.	—	47.68 pCt.	47.78 pCt.
H	3.09 -	—	3.31 -	3.54 -
N	3.01 -	2.8 pCt.	3.09 -	6.19 -
S	—	—	21.19 -	21.24 -
O	—	—	24.72 -	21.24 -
			99.99 pCt.	99.99 pCt.

Zu demselben Produkt führte die Befolgung der von Otto und v. Gruber für Darstellung der Verbindung $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ gegebenen Vorschrift. In eine alkoholische Lösung von Benzolsulfinsäure wurde zunächst unter Kühlen mit Eiswasser N_2O_3 eingeleitet, bis sich nach einigem Stehen eine krystallinische, weisse Masse in reichlicher Menge abschied, welche sich nur zum Theil in verdünnter Natronlauge löste. Es wurde nun unter Erwärmen auf dem Wasserbade weiter N_2O_3 eingeleitet, bis eine herausgenommene Probe keine Löslichkeit mehr in verdünnter Natronlauge zeigte. Beim Erkalten schied sich das gebildete Produkt zum weitaus grössten Theil krystallinisch ab. Dasselbe wurde auf's Filter gebracht, mit Wasser und verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Ein Theil wurde aus Benzol, in welchem die Verbindung viel leichter löslich ist, in schönen, glasglänzenden Krystallen erhalten. Diese sowohl wie die aus Alkohol gewonnenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 98.5° und das Verhalten der Verbindung $C_{18}H_{15}NS_3O_7$. Eine Stickstoffbestimmung ergab 3.12 pCt.

Der Körper $(C_6H_5SO_2)_3NO$ ist in Alkohol und trocknem Aether schwer löslich, in Chloroform und in Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur viel leichter löslich. Mit reiner Schwefelsäure erwärmt, giebt er ein in Wasser lösliches Produkt, welches Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt. Auch durch Erwärmen der Dibenzsulfhydroxamsäure $(C_6H_5SO_2)_2N\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$ für sich allein auf etwa 90° erhält man unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe den Körper $(C_6H_5SO_2)_3NO$.

---

415. O. Wallach: Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem zuerst im hiesigen Institut durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Säureamidchloride[1]) die bis dahin unbekannten substituirten Thiamide gewonnen und ihre nähere Untersuchung von Hrn. Leo[2]) und mir begonnen worden war, ist schnell

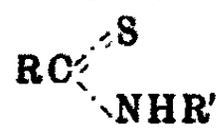
[1]) Diese Berichte IX, 1216. [2]) Ebendaselbst X, 2133.

hintereinander durch Arbeiten der HH. A. W. Hofmann[1]) und A. Bernthsen[2]) eine ganze Reihe von Bildungs- und Darstellungsweisen für diese Verbindungen bekannt gemacht und unsere Kenntniss derselben in erfreulichster Weise erweitert worden.

Inzwischen ist nach der zuerst genannten Methode eine neue Anzahl Thiamide dargestellt, welche gelegentlich beschrieben werden sollen, gleichzeitig ist aber auch das Studium dieser Körperklasse von mir in Gemeinschaft mit Anderen fortgesetzt worden und hat zu Resultaten geführt, welche grosses Interesse beanspruchen dürfen.

Dass Thiamide in Alkalien löslich sind, sich also wie Säuren verhalten, ist früher schon angegeben worden. Es hat sich nun herausgestellt, dass diese Alkaliverbindungen zum Theil leicht im krystallisirten Zustand isolirt werden können. So erhält man eine in compacten Krystallen anschiessende Natriumverbindung, wenn man Thiacetanilid in Natronlauge löst.

Grade diese Alkaliverbindungen schienen nun geeignet zu sein, um von ihnen ausgehend Derivate der Thiamide



zu gewinnen. Versuche nach dieser Richtung sind denn auch angestellt worden und haben bis jetzt zu Ergebnissen geführt, welche den Gegenstand der folgenden vorläufigen Mittheilung bilden sollen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. H. Bleibtreu habe ich zunächst die Einwirkung von Alkylbromiden und -jodiden auf Natriumthiacetanilid untersucht.

Lässt man Bromäthyl auf Natriumthiacetanilid einwirken, so erfolgt bei Temperatur des Wasserbades eine Reaction unter Bildung von Bromnatrium. Versetzt man das entstandene Produkt mit Wasser, so erhält man ein eigenthümlich riechendes, in Wasser unlösliches Oel, welches als das gesuchte Umwandlungsprodukt des Thiamids angesehen werden muss. Da die Umsetzung der freien Natriumverbindung mit dem Thiamid sehr glatt und leicht zu verlaufen schien, so lag der Gedanke nahe, die Darstellung der reinen und trocknen Verbindung vollkommen zu umgehen und die Einwirkung von Bromäthyl auf eine alkalische Lösung des Thiamids direct zu versuchen. Zu dem Zweck wurde metallisches Natrium in wenig Alkohol gelöst und mit dieser Lösung eine alkoholische Lösung von Thiacetanilid (1 Mol. Thiacetanilid auf 1 Atom Natrium) vermischt und darauf 1 Mol. Bromäthyl eingetragen. Alsbald erfolgt eine durchgreifende Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium.

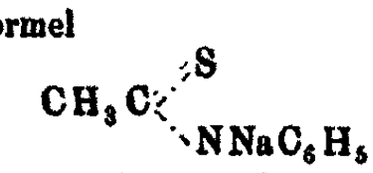
---

[1]) Diese Berichte X, 1095; XI, 338, 504.
[2]) Ebendaselbst X, 1238.

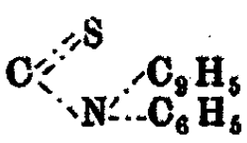
Es wurde nun der Alkohol durch Destillation im Wasserbade entfernt und durch das rückständige Produkt Wasserdampf geleitet. Es wird so ein stark riechendes, in Wasser unlösliches Oel übergetrieben, dass sich in der Vorlage unter dem Wasser absondert und mit dem Scheidetrichter leicht davon getrennt werden kann. Das Oel, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, siedet fast vom ersten bis letzten Tropfen constant bei 250° (uncorr.), riecht anfangs nicht unangenehm, geraniumartig, nimmt aber bald den eigenthümlich unangenehmen Geruch schwefelhaltiger Oele an. Die Ausbeute ist eine ganz vorzügliche. Aus 30 g Thiacetanilid wurde mehr als das gleiche Gewicht der neuen Verbindung erhalten.

Von theoretischem Gesichtspunkt aus sollte man nun erwarten, dass diese Substanz ein äthylirtes Thiacetanilid sei.

Dass Säureamide einen Säurecharakter haben, ist schon häufig beobachtet worden. So giebt das Formanilid ein Natriumsalz und bekannt ist die säureartige Natur der „Aciamide", welche von A. Wolkow[1]) dargestellt sind und welche durch Austausch des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs gegen Metalle gut charakterisirte Salze liefern. So könnte man also versucht sein, der Natriumverbindung des Thiacetanilids die Formel



zuzuschreiben und anzunehmen, dass obige Reaction nach der Gleichung



$$CH_3CSNNaC_6H_5 + BrC_2H_5 = NaBr + CH_3C(=S)(N(C_2H_5)C_6H_5)$$

verlaufen, also ein Thiacetäthylanilid entstanden ist.

Die bisher ausgeführten Analysen deuten nun allerdings auch darauf hin, dass der vorliegende Körper die empirische Formel $C_{10}H_{13}SN$ hat, ein ganz flüchtiges Studium seiner Eigenschaften genügte aber schon, um die Ueberzeugung zu erlangen, dass die oben stehende Structurformel ihm keinenfalls zukommen kann. In Wasser und Alkalien ist er so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether hingegen mischbar.

Wird in die ätherische Lösung gasförmige Salzsäure geleitet, so fällt sofort eine weisse Salzmasse aus. Dies Salz ist in Wasser ganz ungemein löslich und die mit Platinchlorid versetzte, selbst sehr verdünnte Lösung giebt ein krystallinisches Platinsalz, dem die Formel $[C_{10}H_{13}NS.HCl]_2PtCl_4$ zukommt.

Versucht man hingegen das ursprüngliche Oel durch Schütteln und schwaches Erwärmen mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen,

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1870, 577; diese Berichte V, 137.

so findet dabei eine tief greifende Zersetzung statt. Aus den eingeengten wässrigen Lösungen krystallisiren sehr schön ausgebildete Salze aus, welche indess durch die Analyse und Eigenschaften als reine Anilinsalze erkannt wurden. Bei dieser sehr leicht sich vollziehenden Zersetzung durch wässrige Säuren entsteht gleichzeitig ein leichtflüchtiges Oel, welches specifisch leichter als Wasser und darin unlöslich ist. Seine alkoholische Lösung giebt mit Mercurichlorid einen weissen Niederschlag. Obgleich die Verbindung noch nicht analysirt worden ist, lässt sich aus ihrem Verhalten schon ableiten, dass sie einen SC_2H_5-Rest enthält.

Aus alledem geht hervor, dass der Verbindung $C_{10}H_{13}NS$ die oben aufgestellte Structurformel unmöglich zukommen kann, es ist vielmehr wahrscheinlich, dass man es in ihr mit dem Körper

$$CH_3C\begin{cases}SC_2H_5\\NC_6H_5\end{cases}$$

zu thun hat. Dieser würde unter Wasseraufnahme leicht in Anilin und Thiacetsäureäther (beziehungsweise Essigsäure und Mercaptan) zerfallen können, während die isomere Verbindung

$$CH_3C\begin{cases}S\\N(C_2H_5)C_6H_5\end{cases}$$

nothwendig Aethylanilin statt Anilin liefern müsste.

Die Verbindung

$$CH_3C\begin{cases}SC_2H_5\\NC_6H_5\end{cases}$$

wäre in Bezug auf ihre Constitution höchst interessant, weil wir in ihr den ersten Repräsentanten einer mit den Thiamiden isomeren Körperklasse anzusprechen hätten, welcher eventuell auch durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Acetanilidchlorid $CH_3CClNC_6H_5$ sich würde erhalten lassen.

Versuche, welche die Zulässigkeit dieser Annahme prüfen sollen, werden möglichst bald angestellt werden, schon vorher aber ist es wünschenswerth, die Frage zu erörtern, wie durch Einwirkung von Bromäthyl auf Thiacetanilid überhaupt eine derartig constituirte Verbindung entstehen kann.

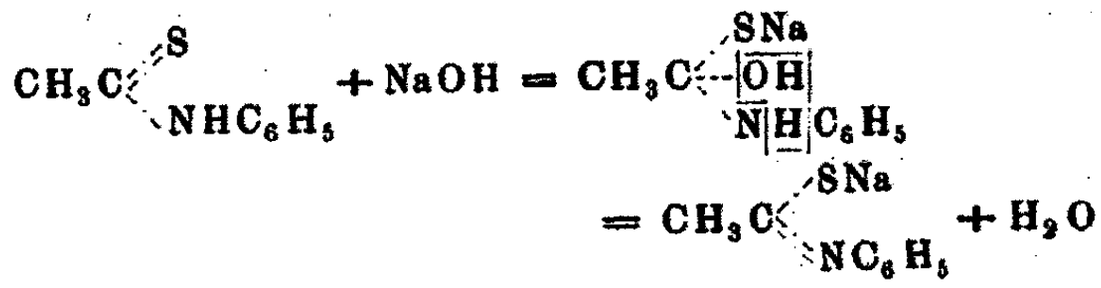
Nimmt man, wie wohl zulässig ist, die Constitution des Thiacetanilids als

$$CH_3C\begin{cases}S\\NHC_6H_5\end{cases}$$

für feststehend an, so wäre es denkbar, dass die durch Einwirkung von NaOH auf Thiacetanilid entstehende Natriumverbindung schon eine andere als die oben angenommene Constitution hat, nämlich

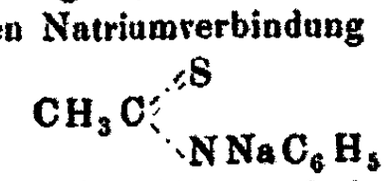
$$CH_3C\begin{cases}SNa\\NC_6H_5\end{cases}$$

und diese Verbindung würde aus normalem Thiacetanilid nach dem Schema

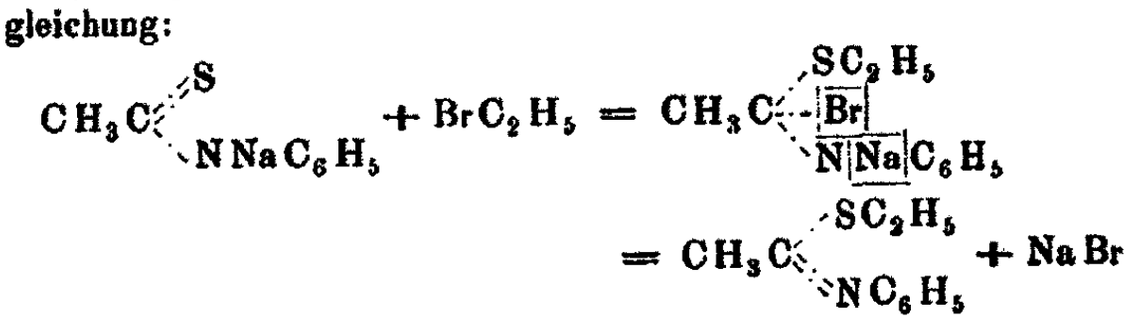


in ähnlicher Weise entstehen können, wie nach meiner Interpretation[1]) Acetanilid aus Acetanilidimidchlorid und Wasser sich bildet. In diesem Fall würde die Einwirkung von Bromäthyl selbstverständlich nicht zu einem substituirten Thiamid, sondern zu einer damit isomeren Verbindung führen müssen.

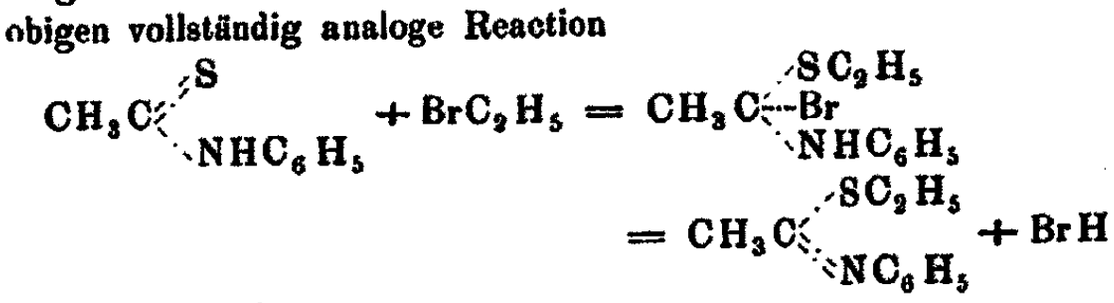
Es ist aber ferner möglich, dass beim Zusammentreffen der einmal gebildeten normalen Natriumverbindung



mit Bromäthyl letzteres sich addirt und dann durch Brommatrium-Abspaltung die neue Verbindung entstände, gemäss folgender Bildungsgleichung:



Das Experiment wird entscheiden, welche Auffassung die richtige ist. Dass ein Vorgang in letzterem Sinne möglich ist, machen andere Versuche wahrscheinlich. Thiacetanilid lässt sich nämlich mit Bromäthyl unmittelbar vereinigen. Es entsteht dabei ein krystallisirendes Salz, welches beim Versetzen mit Alkali ein, wie es scheint, mit obiger Base identisches Oel liefert. Hier würde dann die mit der obigen vollständig analoge Reaction



anzunehmen sein.

Die Addition von Bromäthyl zu Thiacetanilid selbst bietet durchaus nichts Ueberraschendes oder Neues und entbehrt nicht mannigfacher Analogie.

---

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. u. Ph. 184, 83.

Additionelle Vereinigungen von Alkyljodiden mit schwefelhaltigen Verbindungen sind bekanntlich sehr gewöhnlich. Claus[1]) hat u. a. Verbindungen von Sulfoharnstoff mit Jod- und Bromäthyl kennen gelehrt[2]) und neuerdings hat noch Bernthsen[3]) gezeigt, dass Phenylacetthiamid mit Jodmethyl und Bromäthyl sich vereinigt.

Das Interessante und wesentlich Neue obiger Beobachtung liegt in der Thatsache, dass die substituirten Thiamide überhaupt und wie es scheint am bequemsten und glattesten durch ihre Natriumverbindung hindurch in eine neue Art von Thioverbindungen übergeführt werden können, welche vermuthlich in ähnlichem Verhältniss zu den Thiamiden stehen wie die Rhodanverbindungen zu den Senfölen.

Dass sich Homologe der Verbindung $C_{10}H_{13}NS$ leicht darstellen lassen, ist auch bereits constatirt. Jodmethyl wirkt auf alkalische Lösungen von Thiacetanilid nicht minder glatt ein als Bromäthyl. Nach beendeter Reaction gewinnt man aus dem Reactionsprodukt durch Behandlung mit Wasserdampf ein farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_9H_{11}NS$. Dasselbe siedet gleichfalls ganz constant und zwar um 10° niedriger als die homologe Verbindung. Sein Verhalten ist analog.

Um die Reactionsfähigkeit der Alkaliverbindung des Thiacetanilids noch weiter zu erforschen, hat Hr. R. Laiblin sich freundlichst bereit finden lassen gemeinsam mit mir noch einige andere Versuche anzustellen.

Eine alkoholische Lösung von Natriumthiacetanilid wurde mit 1 Mol. Monochloressigäther vermischt. Es erfolgt sofort unter Abscheidung von Natriumchlorid eine heftige Reaction, welche durch Erwärmen im Wasserbade beendet wird.

Destillirt man den Alkohol von der Reactionsmasse ab, so geht mit demselben ein stinkendes, schwefelhaltiges Oel über. Im Rückstand aber bleibt eine erhebliche Menge einer Base, welche aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt und durch die Analysen und ihre Eigenschaften eigenthümlicher Weise als nichts Anderes wie Aethenyldiphenylamidin

$$CH_3C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$$

erkannt wurde.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 41.

[2]) Zu einem erneuten Studium dieser Körper in Rücksicht darauf, ob ein 2- oder 4-werthiger Schwefel in ihnen anzunehmen sei, haben sich kürzlich die HH. Klinger und Bernthsen vereinigt (cf. Ann. d. Chem. 192, 57).

[3]) Ann. d. Chem. u. Ph. 192, 56. In wie weit und ob das von B. durch Zersetzen des Additionsprodukts von Phenylacetthiamid + C_2H_5Br erhaltene, leicht allen Schwefel verlierende Oel in obige Kategorie von Körpern gehört, lässt sich vorläufig natürlich noch nicht absehen. Keinenfalls wird ihm wohl die Formel $C_7H_7CSNHC_2H_5$ zukommen.

Wie diese Base entsteht, lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit angeben. Durch Einwirkung von Natronlauge oder Natriumalkoholat allein auf Thiacetanilid unter den oben eingehaltenen Bedingungen entsteht sie nicht, doch kann man sich die Möglichkeit ihrer Bildung leicht durch Formeln klar machen.

Dass Monochloressigäther unter den gewählten Bedingungen fast momentan sein Chlor abgiebt, ist jedenfalls bemerkenswerth und ebenso, dass eine vollständige, wenn auch sehr viel langsamer verlaufende Umsetzung eintritt, wenn Thiacetamid mit Monochloressigäther bei gewöhnlicher Temperatur gemischt wird und die Masse sich selbst überlassen bleibt. Dabei entsteht salzsaures Anilin (beziehungsweise Aethenyldiphenylamidin) und stinkende Oele (vermuthlich Thioderivate der Essigsäure). Auch bei diesen Reactionen dürfte zunächst eine Addition von Chloressigäther an Thiacetanilid stattfinden und Verbindungen entstehen, welche vergleichbar wären mit den Additionsprodukten von Sulfoharnstoff mit freier Monochloressigsäure[1]) und von Methylsulfid mit Bromessigsäure[2]).

Versuche zur Bestätigung und Vervollständigung der in obiger Mittheilung enthaltenen Resultate bleiben vorbehalten.

---

416. L. Claisen und F. H. Morley: Ueber eine neue Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem sich in den Säurecyaniden ein geeigneter Ausgangspunkt für die Synthese fetter und aromatischer Ketonsäuren R.CO.COOH geboten hatte, schien es von Interesse, auch auf anderen, durch die Theorie angedeuteten Wegen die Darstellung dieser, durch ihre bisher bekannten Repräsentanten, die Brenztraubensäure und das Isatin, so bemerkenswerthen Gruppe von Säuren zu versuchen. Aussicht auf Erfolg schien namentlich die directe Einführung des Oxalsäurerestes CO.COOH zu bieten, wie sie — allerdings vergeblich — bereits von R. E. Meyer[3]) und Henry[4]) angestrebt worden war. Ersterer hoffte durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und äthyloxalsaurem Kalk gemäss der Gleichung

$$C_6H_5\cdots COOca + COOca\cdots COOC_2H_5 = C_6H_5\cdots CO\cdots COO.C_2H_5 + CO_3Ca$$

zu dem Aethyläther der Phenylglyoxylsäure zu gelangen, fand sich

---

[1]) Claus, diese Berichte VIII, 42.
[2]) Crum Brown u. Letts, ebendaselbst VII, 696.
[3]) Diese Berichte V, 1073.
[4]) Ebendaselbst V, 949.

aber in seiner Erwartung nicht minder getäuscht wie Henry, welcher bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethyloxalylchlorid statt der erwarteten Propionylameisensäure Diäthoxalsäure erhielt. Nachdem es indess Michler[1]) gelungen war, aus dem genannten Säurechlorid und Dimethylanilin in der That die erwartete Ketonsäure, die dimethylirte Amidophenylglyoxylsäure, zu gewinnen, schien uns eine Wiederholung der Henry'schen Versuche unter geeigneteren Bedingungen, namentlich unter Anwendung anderer Organometallverbindungen an Stelle des allzu energisch wirkenden Zinkäthyls, nicht ganz aussichtslos. Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf das Quecksilberdiphenyl, welches, wie Otto[2]) gezeigt hat, erst beim Erhitzen auf Säurechloride einwirkt, je nach der Temperatur im Sinne folgender Gleichungen reagirend:

1) $C_6H_5.CO.Cl + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + C_6H_5.Hg.Cl$, (bei 180°);

2) $2C_6H_5.CO.Cl + Hg(C_6H_5)_2 = 2C_6H_5.CO.C_6H_5 + HgCl_2$, (bei 240°).

Im Sinne der ersten Gleichung setzt sich nun, wie wir gefunden haben, auch das Aethyloxalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl ziemlich glatt in Phenylglyoxylsäureäthyläther und Quecksilbermonophenylchlorid um; ein vollständiger Austausch der Phenylgruppen, nach Analogie der zweiten Gleichung, lässt sich nicht erzielen, da bei allzu hoch gesteigerter Temperatur tiefergreifende Zersetzung unter Abspaltung von CO und CO_2 stattfindet.

Zur Darstellung des Aethyloxalylchlorids bedienten wir uns des von v. Richter[3]) angegebenen, recht empfehlenswerthen Verfahrens: Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Oxaläther. Die Trennung des Phosphoroxychlorids von dem Säurechlorid gelingt namentlich leicht bei Anwendung eines Linnemann'schen Dephlegmators. Die Ausbeute ist eine befriedigende. Aus 1400 g Oxaläther erhielten wir etwa 230 g reinen, zwischen 130—134° siedenden Säurechlorids.

Kochendes Aethyloxalylchlorid löst das Quecksilberdiphenyl leicht auf, lässt es aber beim Erkalten wieder unverändert auskrystallisiren. Merkliche, aber gleichfalls nicht die gewünschte Einwirkung findet erst bei lange fortgesetztem Sieden am Rückflusskühler statt; nach 15stündigem Kochen fand sich das Quecksilberdiphenyl zwar in Quecksilbermonophenylchlorid umgewandelt, Phenylglyoxyläther aber liess sich in dem ätherischen Auszuge nur in minimalen Mengen nachweisen. Befriedigende Resultate endlich ergab die Einwirkung des Säurechlorids auf die Quecksilberverbindung bei erhöhter Temperatur

[1]) Diese Berichte X, 404.
[2]) Journ. für pract. Chemie I (n. R.), 144.
[3]) Diese Berichte X, 2228.

in zugeschmolzenen Röhren. 35 g Quecksilberdiphenyl (1 Mol.) wurden mit 27 g Aethyloxalylchlorid (2 Mol.) in Röhren eingeschlossen und mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter ziemlichen Druck; das Gas (etwa 250 ccm) erwies sich als ein Gemenge von CO und CO_2. Der schwach gebräunte, krystallinische Röhreninhalt wurde mit Wasser gewaschen, darauf mit Aether extrahirt, und dieser ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel von angenehmem Geruche, welches sich durch seinen Siedepunkt (253—257° bei gewöhnlichem Luftdruck, 151—154° unter einem Drucke von 30—40 mm) als der gesuchte Aether zu erkennen gab. Zur genaueren Identificirung verwandelten wir ihn in das Kaliumsalz, welches sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in breitprismatischen, benzoësäureähnlichen Formen abschied. Das aus dem Kaliumsalz dargestellte Silbersalz krystallisirte aus heisser wässeriger Lösung beim Erkalten in flachen Prismen und hexagonalen Täfelchen und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C_8	37.35	37.48
H_5	1.94	2.43
O_3	18.69	—
Ag	42.02	42.04
	100.00.	

Die aus dem Silbersalz abgeschiedene Säure erwies sich in allen Punkten als identisch mit der Phenylglyoxylsäure.

Der in Aether unlösliche Röhreninhalt bestand aus fast reinem, in heissem Benzol leicht löslichen, bei 248° schmelzenden Quecksilbermonophenylchlorid. Die Menge desselben betrug 29 g statt der berechneten 31 g, während von reinem, constant siedenden Phenylglyoxylsäureäther 7.6 g, also gegen 43 pCt. der theoretischen Ausbeute, gewonnen wurden. Die Methode ist also eine recht ausgiebige und soll demnächst zur Darstellung der Naphtylglyoxylsäure aus Quecksilberdinaphtyl und Aethyloxalylchlorid ihre Verwendung finden.

---

417. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Triphenylmethans.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bei weiterer Verfolgung unserer Studien über die Rosanilingruppe waren besonders die Zersetzungsprodukte der Diazoverbindung des Hydrocyanrosanilins mit Alkohol von hervorragendem Interesse.

Nach dem jetzigen Stande der Rosanilinfrage muss das Cyan mit dem Methankohlenstoff des Triphenylmethans in Verbindung stehen.

Bei normalem Verlauf der Reaction konnte daher durch Zersetzung des Tridiazohydrocyanrosanilins entweder das Cyanid oder das isomere Isocyanderivat des Triphenylmethans entstehen.

Es war daher vor Allem wünschenswerth, diese Körper aus Triphenylmethan selbst darzustellen.

In der That ist es uns bisher auch gelungen, sowohl das Triphenylmethancyanid, als auch die diesem entsprechende Triphenylessigsäure zu erhalten.

Der Ausgangspunkt zur Erlangung dieser Körper bildet das Triphenylmethanchlorid. Man erhitzt zu diesem Zwecke letzteres mit überschüssigem Quecksilbercyanid längere Zeit auf etwa 170—180°, zieht die Reactionsmasse mit Benzol aus, fällt geringe Mengen schmieriger Nebenprodukte mit etwas Ligroïn und krystallisirt die nach dem Abdestilliren des Benzols und Ligroïns bleibende Masse aus wenig Eisessig um. Man erhält so das Cyanid beinahe quantitativ in prachtvollen, farblosen, prismatischen Krystallen, die bei 137° schmelzen.

Das Triphenylmethancyanid oder Triphenylacetonitril (gef. N 5 pCt.; ber. N 5.2 pCt.) destillirt unzersetzt und ist ein sehr beständiger Körper. Man kann dasselbe mehrere Stunden auf 170° mit rauchender Salzsäure erhitzen, ohne dass es sich verändert.

Die Verseifung machte wegen dieser Beständigkeit anfangs einige Schwierigkeiten. Mit alkoholischer Kalilauge erhält man daraus neben kleinen Mengen Triphenylessigsäure der Hauptmenge nach einen neuen, stickstoffhaltigen, indifferenten Körper, in kleinen, weissen Nadeln krystallisirend, dessen Untersuchung jedoch noch nicht abgeschlossen ist.

Am besten gelingt dagegen die Umwandlung in Triphenylessigsäure, wenn man das Cyanid in Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure einen Tag lang auf 200—210° erhitzt. Aber selbst bei Anwendung dieser hohen Temperatur gelingt die Verseifung nur theilweise.

Die so erhaltene Triphenylessigsäure ist ein sehr schön krystallisirender Körper. Namentlich aus Eisessig wird sie in schönen, farblosen, anscheinend rhomboëdrischen Krystallen erhalten, während sie aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse gab die für Triphenylessigsäure berechneten Werthe

	Gefunden	Berechnet
C	83.1 pCt.	83.3 pCt.
H	5.7 -	5.5 -

Die Triphenylessigsäure ladet nach mancher Seite hin zu eingehendem Studium ein und wollen wir uns durch diese Mittheilung die weitere Untersuchung dieser Körper reserviren.

418. Iwan Kamenski: Ueber die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. August.)

II.

Kohlensaures Guanidin und Brom.

Bringt man Guanidincarbonat und Brom, im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. genommen, zusammen, so findet unter Entwicklung von CO_2 eine energische Reaction statt. Uebergiesst man das resultirende Produkt mit Wasser, so scheidet sich am Boden des Gefässes ein gelbes, krystallinisches Pulver ab; giesst man viel Wasser hinzu, so krystallisirt nach einiger Zeit dieselbe Verbindung in schönen, seidenglänzenden, gelben Nadeln.

Der Körper löst sich in Alkohol, Chloroform, heissem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether, so gut wie nicht in Petroläther. Im Capillarrohr erhitzt, verpufft er gegen 110°, ohne vorher zu schmelzen. Er ist bromhaltig, bildet aber, mit Silbernitrat versetzt in der Kälte kein Bromsilber, was erst beim Kochen geschieht. An der Luft zersetzt er sich allmälig unter Bromwasserstoffabspaltung, indem er sich immer dunkler färbt, bis er endlich zu einer braunen, amorphen Masse wird. In Lösung ist er noch zersetzlicher, als in trocknem Zustande, so dass er nur aus solchen Lösungsmitteln, welche ihn beim Erwärmen lösen und in der Kälte rasch abscheiden, wiedergewonnen werden kann. So krystallisirt er aus heissem Benzol in kleinen, verfilzten Nadeln, die nicht mehr glänzend sind und beim Abpressen leicht in Pulver zerfallen.

Die mit so gereinigter Substanz ausgeführten Analysen gaben mit der Formel eines Monobromguanidins doch nicht gut übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet nach CN_3H_4Br
C	9.58 pCt.	Mittel aus 4 Verbrennungen,	8.70 pCt.
H	1.90 -		2.90 -
N	31.29 -	volumetrisch nach Dumas,	30.43 -
Br	57.31 -	56.98 pCt.	57.96 -

Um die Bromwasserstoffabspaltung zu verhindern, wurde der Körper in wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst; nach dem Verdunsten der Flüssigkeit über Natronkalk krystallisirt, aber nicht die ursprüngliche Verbindung, sondern bromwasserstoffsaures Guanidin.

Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat in Berührung und fügt Wasser hinzu, so fällt ein schweres, röthlich braunes Oel zu Boden. Von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, erstarrt es zu grossen, dunkelrothen, prismatischen Krystallen, welche an der Luft Brom abdunsten und Guanidinbromhydrat hinterlassen. Rasch ge-

trocknete, gepulverte Substanz wurde in der Weise analysirt, dass sie in ein U-förmiges Röhrchen gebracht und durch dieses so lange ein trockner Luftstrom geleitet wurde, bis ein rein weisses Pulver im Rückstand blieb. Der Verlust an Brom war 52.72 pCt., ein Bibromadditionsprodukt verlangt 53.33 pCt. additionelles Brom. Dass der Körper wirklich ein Additionsprodukt ist, zeigt erstens die Leichtigkeit, mit welcher er zwei At. Brom verliert und zweitens seine Bildungsweise aus Brom und Guanidinbromhydrat, wenn molekulare Mengen beider Substanzen zusammengebracht werden.

Lässt man aber das Oel in der Flüssigkeit länger bleiben, und stellt das Gefäss ins Wasser, so fängt es an, mit kleinen gelben Krystallen zu durchwachsen, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Bringt man die so entstandenen Krystalle auf ein Filter und wäscht sie mit Aether, so färbt sich dieser tief roth, das Volumen der Krystallmasse vermindert sich dabei, bis die Waschflüssigkeit fast farblos abfliesst. Untersucht man den auf dem Filter gebliebenen Körper, so findet man denselben mit Monobromguanidin identisch. Offenbar liegt hier ein höchst unbeständiges Bromadditionsprodukt vor, welches aus dem anfangs in Lösung bleibenden Monobromguanidin und Brom des rothen Oeles sich bildet, welches letztere in Guanidinbromhydrat übergeht und in Lösung bleibt. Die Zusammensetzung des Körpers konnte seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht ermittelt werden. Die bei der Darstellung des monogebromten Guanidins von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether geschüttelt, welcher nur Brom entzog und eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisirt ein farbloser Körper, welcher durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt werden konnte. Er reagirte neutral, gab, mit Silbernitrat versetzt, einen Niederschlag von Bromsilber, entwickelte mit Kalilauge kein Ammoniak, was nur beim Kochen mit Alkali der Fall war. Die Analyse gab 57.57 pCt. Br. Alle diese Eigenschaften deuten auf bromwasserstoffsaures Guanidin hin, welches 57.14 pCt. Br enthält. Der Körper wurde noch mit dem aus Bromwasserstoff und Guanidincarbonat bereiteten Salze identificirt.

Das Salz bildet einige Centimeter lange, vierseitige, farblose Prismen, die in Wasser und Alkohol spielend leicht löslich, in Aether aber vollkommen unlöslich sind. An der Luft zieht es viel Feuchtigkeit an, ohne aber dabei zu zerfliessen. In vollkommen trocknem Zustande spaltet es allmälig Bromwasserstoff ab und färbt sich dabei schwach röthlich.

Guanidincarbonat und Chlor.

Die Einwirkung von freiem Chlor auf kohlensaures Guanidin gab immer ungünstige Resultate. Das Salz oder eine wässerige Lösung desselben färben sich in Berührung mit Chlor zuerst gelb, dann orange

und scheiden endlich in kleiner Menge einen amorphen, gelblich gefärbten Körper ab. Aus der Flüssigkeit konnte salzsaures Guanidin gewonnen werden.

In der Hoffnung ein dem Monobromguanidin analoges Chlorderivat darzustellen, liess ich eine wässerige Lösung von Bleichkalk auf Guanidincarbonat einwirken. Es findet eine sehr heftige Reaction statt; die Flüssigkeit färbte sich tief roth und es entwichen ätzende, chlorhaltige Gase. Nach der Beendigung der Reaction war die Flüssigkeit gelb und von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat trübe. Um die Bildung dieser Trübung zu verhindern, wurde Guanidincarbonat in Acetat verwandelt, indem es in einem kleinen Ueberschuss von Eisessig gelöst wurde. In der so entstandenen Flüssigkeit wurde eine klare, wässerige Lösung von Bleichkalk so lange eingegossen, bis sie sich dunkelroth färbte. Es wurde eine starke Gasentwickelung und Temperaturerhöhung wahrgenommen, so dass Abkühlung nöthig war.

Nach einiger Zeit schied die Flüssigkeit gelbe Nadeln ab, welche heller als das Monobromguanidin gefärbt, im Uebrigen aber dem letzteren ganz ähnlich waren.

Nach dem Trocknen wurden die Krystalle in heissem Benzol gelöst und daraus als blassgelbes, krystallinisches Pulver mit Petroläther gefällt.

Der so gereinigte Körper verpufft im Capillarrohr bei ungefähr 150°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich dem gebromten Produkte ähnlich; nur in Wasser ist er leichter als dieses löslich.

Was die Beständigkeit des Körpers anbetrifft, so ändert er an der Luft sein äusseres Aussehen nicht so schnell wie das Monobromguanidin. Trotzdem gaben die Verbrennungsanalysen keine mit der Formel des Monochlorguanidins gut übereinstimmende Zahlen

	Gefunden		Berechn. nach CN_3H_4Cl
C	13.78 pCt.	—	12.83 pCt.
H	2.80 -	—	4.28 -
Cl	37.79 -	37.64 pCt.	37.97 -

Der Stickstoffgehalt ist wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt worden.

Wendet man zu der Lösung des Guanidincarbonats einen grossen Ueberschuss von Eisessig an, so verläuft die Reaction in ganz anderer Weise. Die Flüssigkeit färbt sich bei Zusatz von Bleichkalklösung nur schwach gelb, es entweichen kleinere Gasmengen, die Abscheidung der Krystalle geschieht gar nicht; es bildet sich aber ein röthliches Oel, das grösstentheils am Boden des Gefässes sich ansammelt.

Von der Flüssigkeit getrennt, riecht es stark nach Chlor, bildet höchst unbeständige Krystalle, die an der Luft bald salzsaures Guanidin hinterlassen. Ein kleiner Theil ($\frac{1}{2}$ g) von diesem Oele wurde im Exsiccator getrocknet. Nach einigen Stunden explodirte die Verbin-

dung mit ausserordentlicher Heftigkeit unter Zertrümmerung des Gefässes. Wahrscheinlich bildet sich hier als secundäres Zersetzungsprodukt Chlorstickstoff, der die Explosionsfähigkeit bedingt, denn das Oel kann unter Wasser lange unzersetzt aufbewahrt werden. Lässt man es aber in der Flüssigkeit, in welcher es sich gebildet hat, so verschwindet es nach einigen Tagen, während es wahrscheinlich eine dem Bromadditionsprodukte ähnliche Umwandlung erleidet.

Von anderen Guanidinsalzen habe ich in den Kreis der Untersuchungen das Acetat und das Nitrat gezogen. Die mit diesen Salzen angestellten Versuche will ich ganz kurz beschreiben, da sie wenig Interessantes darbieten. Brom wirkt auf Guanidinacetat weniger heftig, als auf Carbonat ein und giebt dieselben Produkte, welche aus kohlensauren Salze unter denselben Bedingungen entstehen.

Salpetersaures Guanidin mit Brom versetzt, bleibt unverändert, mit Bleichkalklösung aber reagirt es ziemlich heftig, anfangs entsteht eine weisse Trübung, welche bald verschwindet; die Flüssigkeit nimmt eine rothe Farbe an, es entweichen Gase und an der Oberfläche bildet sich nach einiger Zeit ein amorpher Körper, welcher wahrscheinlich ein durch die freiwerdende Salpetersäure verändertes Chlorsubstitutionsprodukt ist.

Zum Schluss halte ich mich für verpflichtet einen Fehler, welcher sich in meine erste Mittheilung eingeschlichen hat, zu berichtigen. Ich habe nämlich irrthümlicher Weise angegeben, dass das von mir dargestellte Polyjodid 54.04 pCt. Jod enthält, und dass ich 54.03 pCt. Jod gefunden habe. Diese beiden Zahlen haben mit der muthmaasslichen Zusammensetzung des Körpers nichts gemein. In Wirklichkeit verlangt $CN_3H_5HJ + J_2$ 86.39 pCt. Jod und fünf nach Carius ausgeführten Jodbestimmungen gaben im Mittel 82.66 pCt. Da ich in Folge Uebereinkommens mit Hrn. v. Rechenberg die Untersuchung der Einwirkung von Jod auf kohlensaures Guanidin aufgegeben habe, so wird hoffentlich die Frage über die Constitution des Polyjodids von anderer Seite gelöst werden.

Bonn, 9. August 1878.

---

419. C. Liebermann u. P. Seidler: Ueber Chrysarobin und die angebliche Chrysophansäure im Goapulver.

(Eingegangen am 17. August.)

Seit einigen Jahren befindet sich unter dem Namen Goa- oder Arrarobapulver, auch Poh'di Bahia genannt, eine Drogue [1]) im Handel, welcher besondere Heilkräfte, namentlich auch gegen „parasiti-

[1]) Ueber die Herkunft derselben findet sich Näheres Pharm. Journ. and Transact. 1875, S. 721, 723 u. 801.

sche Hautleiden" nachgerühmt werden [1]). Dieselbe bildet ein graugrünliches Pulver, das zum geringeren Theile aus röthlich gefärbter Holzsubstanz, zum gröfseren aus einer mit Benzol, Eisessig und ähnlichen Lösungsmitteln extrahirbaren organischen Verbindung besteht. Attfield [2]), welcher die Drogue zuerst chemisch untersucht hat, fand in ihr neben 2 pCt. Harz, 5½ pCt. Holzfaser und 7 pCt. Bitterstoffen, 80—84 pCt. Chrysophansäure. Dies angebliche massenhafte Vorkommen der sonst so schwer in grosser Menge zu beschaffenden Chrysophansäure lud uns um so mehr zu erneueter Untersuchung der Drogue ein, als Attfield's Identificirung der Chrysophansäure Manches zu wünschen übrig lässt, und die Möglichkeit des Vorliegens einer etwa nur in dieselbe Gruppe, wie jene gehörigen Substanz nicht ausschliesst. Dem übrigen chemischen Verhalten der Rhabarberchrysophansäure nach schienen auch die Heilwirkungen des Goapulvers nicht recht auf den Gehalt an solcher zurückführbar.

Die Extraction des von Gehe in Dresden bezogenen Goapulvers wurde im Extractionsapparat mit kochendem Benzol vorgenommen. Dabei hinterblieben 17.5 pCt. Holzfaser. Der grösste Theil der gelösten organischen Substanz (etwa ⅔ vom Gewicht des angewandten Pulvers) schied sich als blassgelbes, warzenförmig krystallisirtes Pulver aus dem Benzol aus, während noch etwa 10 pCt. derselben, aber weniger reinen, Substanz im angewandten Lösungsmittel verblieben. Durch Abdampfen des Letzteren konnte auch noch dieser Theil gewonnen werden; er wurde aber vorläufig bis zur Feststellung der Hauptsubstanz nicht näher untersucht.

Die Hauptmenge der Substanz, etwa 250 Gr., liess sich leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen, und bildete dann kleine, gelbe Blättchen, die in Wasser und Ammoniak unlöslich und erst in nicht allzu verdünntem kaustischen Alkali mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich waren.

Die Substanz ist bereits von Attfield in verschiedenen Stadien der Reinheit analysirt worden. Für die durch Extraction mit Benzol und Alkohol gewonnene Substanz fand er 75.93 pCt. C und 7.70 pCt. H, nach mehrmaliger Reinigung aus Alkohol, wodurch er sie von Harz befreite, erhielt er 72.73 pCt. C und 5.23 pCt. H, endlich ergab ihm eine durch Umkrystallisiren aus Aether und durch Ueberführung in das Kalisalz gereinigte Probe 69.3 und 69.8 pCt. C und 4.6 und 4.8 pCt. H. Aus den letzteren Zahlen schliesst er, dass die Substanz Chrysophansäure sei (ber. 70.87 pCt. und 3.94 pCt. H).

Dass wir dieselbe Substanz wie Attfield unter Händen hatten, geht daraus hervor, dass wir, mit Ausnahme der von der ersten

[1]) Hierüber siehe ebendas. Jahrg. 1875 u. 1876.
[2]) Ebendas. 1875, S. 721.

rohen, von uns nicht analysirten Substanz ganz ähnliche Zahlen wie er erhielten. Im Folgenden werden wir nun zeigen, dass die ursprünglich im Goapulver enthaltene Substanz keine Chrysophansäure, dass vielmehr die von Attfield thatsächlich erhaltene Chrysophansäure ein Umwandlungsprodukt ist, welches die präexistirende Verbindung erst durch das letzte von ihm angewandte Reinigungsverfahren liefert. Auf die im Goapulver vorgebildete Substanz schlagen wir vor, die von Attfield für seine vermeintliche Chrysophansäure synonym eingeführte Bezeichnung Chrysarobin zu übertragen.

Dass das oben näher beschriebene Chrysarobin wirklich ein chemisches Individuum ist, ergiebt sich nicht allein daraus, dass wir für dasselbe fast die gleichen Zahlen fanden, wie Attfield vor der Reinigung mit Kali,

		Gefunden			Berechnet
	Attfield	Liebermann u. Seidler			$C_{30}H_{26}O_7$
C	72.73	72.86	72.46	72.38	72.29
H	5.23	5.60	5.36	4.86	5.22

sondern auch daraus, dass es bei wiederholtem Umkrystallisiren seine Zusammensetzung nicht wesentlich änderte. Die obigen Analysen rühren von verschiedenen Darstellungen und Krystallisationen her. Attfield's Annahme, dass der Ueberschuss an Kohlen- und Wasserstoff, welchen die Analyse dieser Substanz gegenüber der Zusammensetzung der Chrysophonsäure aufweist, auf einen dieselbe begleitenden Kohlenwasserstoff zurückzuführen sei, erledigt sich leicht durch den Nachweis, dass Chrysarobin sich völlig klar in warmer Alkalilauge auflöst. Die obigen Analysen stimmen zur Formel $C_{30}H_{26}O_7$, auf welche wir weiter unten zurückkommen.

Unsere anfängliche Meinung, dass der höhere C- und H-Gehalt des Chrysarobins davon herrühren möchte, dass dasselbe sich nicht wie die Chrysophansäure vom Methylanthracen, sondern von einem höheren Homologen desselben ableite, veranlasste uns, zunächst den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff genauer zu untersuchen. Derselbe wurde in bekannter Weise durch Glühen mit Zinkstaub dargestellt und glich in Allem dem uns von früherher bekannten Methylanthracen. Da sich der Kohlenwasserstoff aus dem leichter zugänglichen Chrysorabin in reichlicherer Menge als sonst gewinnen lässt, haben wir ihn noch etwas eingehender als früher untersuchen können. Um Wiederholungen zu vermeiden, begnügen wir uns, soweit die Verbindungen schon beschrieben sind, hier mit Anführung der analytischen Daten.

Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$. Aus Eisessig krystallisirt, schön grüngelbliche Blätter. Gef. 93.67 pCt. C. und 93.71 pCt. C, 6.61 pCt. H und 6.56 pCt. H, ber. 93.74 pCt. C. und 6.26 pCt. H.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergab der Kohlenwasserstoff reichlich:

Anthrachinoncarbonsäure, $C_{14} H_7 O_2 . C O_2 H$; Gef. 71.18 pCt. C und 3.60 pCt. H, ber. 71.43 pCt. C und 3.17 pCt. H.

Durch Einwirkung von Brom auf den in Schwefelkohlenstoff suspendirten Kohlenwasserstoff wurde erhalten:

Bibrommethylanthracen, $C_{15} H_{10} Br_2$. Hübsche gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 138—140°. Gef. 51.32 pCt. C, 2.88 pCt. H 45.50 pCt. Br., ber. 51.43 pCt. C, 2.83 pCt. H. und 45.01 pCt. Br. O. Fischer giebt den Schmelzpunkt seines Bibrommethylanthracens zu 156° an, welches daher, wenn nicht etwa ein Irrthum oder ein Druckfehler zu Grunde liegt, mit dem unserigen isomer sein müsste. Ueber Brom gestellt, ging unser Bibrommethylanthracen über in:

Tetrabrommethylanthracen, $C_{15} H_8 Br_4$, das aus Tuluol in hübschen gelben Nadeln krystallisirte. Gef. 62.51 pCt. Br, ber. 62.99 pCt. Br.

Diese Verbindung verwandelt sich durch Kochen mit Salpetersäure in:

Dibrommethylanthrachinon, $C_{15} H_8 Br_2 O_2$. Wenig gefärbte, sehr schwer lösliche Verbindung. Gef. 40.25 pCt. Br, ber. 42.10 pCt. Br. Der Analyse zufolge war diese Verbindung wohl noch nicht ganz rein.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass das Chrysarobin gerade wie die Chrysophansäure ein Derivat des Methylanthracens ist.

Von den Eigenschaften des Chrysarobins hat Attfield auffälligerweise diejenigen, welche es von der sonst sehr ähnlichen Chrysophansäure unterscheiden, übersehen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Chrysarobin mit gelber, Chrysophansäure mit rother Farbe, die Chrysophansäure löst sich schon in sehr verdünnter Kalilösung mit rother Farbe, das Chrysarobin bleibt in letzterer ungelöst, löst sich dagegen in stärkerer mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescens. Schmilzt man Chrysophansäure mit Kali, so wird die Masse blau, Chrysarobin giebt eine braune Schmelze; schüttelt man die gelbe alkalische Chrysarobinlösung mit Luft, so geht die Farbe der Lösung sehr schnell in die rothe der Chrysophansäure über.

Namentlich die letzte Erscheinung schien uns den Schlüssel zur Erkennung der Natur des Chrysarobins sowie der von Attfield erlangten abweichenden Resultate zu enthalten. Wir haben denn auch mit vollster Sicherheit nachweisen können, dass das unter den obigen Verhältnissen entstehende Oxydationsprodukt des Chrysarobins Chrysophansäure ist.

Zur Darstellung der Letzteren aus Chrysarobin wird dieses in einem weiten Kolben mit ziemlich viel verdünnter Kalilauge übergossen und unter Einleiten eines Luftstromes andauernd zur Lösung und Erneuerung der Oberfläche geschüttelt, bis alles Chrysarobin gelöst ist und die Flüssigkeit den gleichmäfsigen rothen Farbenton einer rei-

nen alkalischen Chrysophansäurelösung angenommen hat. Eine viel länger fortgesetzte Einwirkung ist zur Erzielung eines reinen Prudukts nicht erwünscht. Die alkalische Lösung wird durch Säure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und im Extractionsapparat mit Ligroin [1]) erschöpft, aus welchem die Substanz in hübschen, gelben Blättchen krystallisirt.

Die so erhaltene Substanz hat nun die unterscheidenden Merkmale des Chrysarobins verloren und gleicht in jeder Beziehung der Chrysophansäure. Auf eine Wiedergabe der direkt mit Rhabarberchrysophansäure verglichenen Eigenschaften glauben wir hier namentlich unter Hinweis auf die unten folgenden analytischen Belege verzichten zu können.

Es mag hier hervorgehoben werden, dass man auf diesem Wege im Stande ist, sich leichter und zu mässigerem Preise als bisher grössere Mengen reiner Chrysophansäure zu verschaffen.

Die so gewonnene Chrysophansäure ergab:

	bei 125° getrocknet	subl.	ber. $C_{15}H_{10}O_4$
C	69.50 pCt.	70.19 pCt.	70.87 pCt.
H	4.22 -	4.21 -	3.94 -

wobei die nicht sublimirte Substanz dieselben Zahlen lieferte wie sie Attfield fand, und wie sie auch für Rhabarberchrysophonsäure meist erhalten werden [2]), sobald diese Substanz nicht sublimirt angewendet wird.

Die Acetylirung der Chrysophansäure haben wir nicht wie gewöhnlich im zugeschmolzenen Rohr, sondern nach dem von dem Einen von uns und Hörmann in der unten folgenden Abhandlung beschriebenen, sehr viel bequemeren Verfahren durch Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron am Rückflusskühler bewerkstelligt. Die Reaction geht dabei sehr schnell und glatt von Statten; das Ende erkennt man an der lichteren Färbung der Flüssigkeit. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird dann durch Erhitzen soweit verjagt, bis die Masse beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt; alsdann zersetzt man durch Wasser, wäscht aus und krystallisirt die hellgelbliche Masse aus Eisessig um.

Rhabarberchrysophansäure verhält sich unter denselben Reactionsbedingungen genau ebenso.

Diacetylchrysophansäure, $C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$, hellgelbliche, fast farblose Blättchen, leicht in Eisessig löslich. Schmelz-

---

[1]) Bei Anwendung des viel besser lösenden Benzols geht ein gleichzeitig in nicht ganz unbeträchtlicher Menge gebildetes braunes, schmieriges Produkt in Lösung und verhindert die Reinigung.

[2]) Siehe hierüber Liebermann und Fischer, diese Ber. VIII, 1104, und Liebermann Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 183, 172.

punkt gef. 200°. Gef. 67.04 pCt. C und 4.44 pCt. H, ber. 67,45 pCt. C. und 4.14 pCt. H.

Bei der Reinigung derjenigen Substanz, welche Attfield annähernde Zahlen für Chrysophansäure lieferte, hat derselbe sich des alkoholischen Kali's bedient. Das Vorhergehende zeigt, dass das Kali dabei nicht indifferent bleibt, sondern die Oxydation des Chrysarobins zu Chrysophansäure bewirkt.

Zum Verständniss dieses Ueberganges und der Natur des Chrysarobins schien uns ein genaueres quantitatives Studium der Reaction nöthig. Demnach wurde so verfahren, dass gewogene Mengen trocknes Chrysarobin in Wasser aufgeschlämmt über Quecksilber in ein graduirtes Eudiometer gebracht wurden, in welchem sich eine zur Vollendung der Reaction mehr als ausreichende Menge Luft befand. Nach Ausführung der nöthigen Ablesungen liess man etwas Kali aufsteigen und beförderte die Mischung und die Absorption des Sauerstoffs durch anhaltendes Hin- und Herbewegen des durch Quecksilber abgeschlossenen Eudiometers. Der Vorgang ist dem bei der Luftanalyse mit Pyrogallussäure stattfindenden ganz ähnlich; die Absorption geht zuerst sehr schnell, dann langsamer vor sich, und war nach etwa 24 Stunden beendet. Unter Berücksichtigung der nöthigen Correcturen für Druck und Temperatur erhielten wir ziemlich übereinstimmende Resultate: 100 Gewichtstheile Chrysarobin verbrauchten 13.1 und 13.7 Gewichtstheile Sauerstoff. Indess müssen diese Zahlen etwas zu hoch sein, da auch reine Chrysophansäure (aus Rhabarber), wie uns direkte Versuche zeigten, in alkalischer Lösung etwas Sauerstoff absorbirt. Die Menge des so von der Chrysophansäure unter den Bedingungen unserer Versuche in 24 Stunden absorbirten Sauerstoffs ergab ein Controllversuch zu 1.2 pCt. Mit Einführung dieser Correction verbraucht demnach Chrysarobin beim Uebergang in Chrysophansäure 12.2 pCt. O.

Mit Zuhülfenahme der oben aus der Analyse abgeleiteten Formel für Chrysarobin ergiebt sich dessen Uebergang in Chrysophansäure aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Chrysarobin}}{C_{30}H_{26}O_7} + 2O_2 = 3H_2O + \underset{\text{Chrysophansäure}}{2C_{15}H_{10}O_4}$$

welche, ganz in Uebereinstimmung mit der von uns gefundenen Zahl, 12.4 pCt. O verlangt.

Auch noch in anderer Weise lässt sich die Oxydation von Chrysarobin zu Chrysophansäure bewerkstelligen. Wir haben dies am Acetylchrysarobin, $C_{30}H_{22}O_7.(C_2H_3O)_4$, nachgewiesen, welches man durch wie oben angegebenes Acetyliren des Chrysarobins als gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 228—230° erhält. Diese sind in Alkohol, der eine schön blaue Fluorescenz annimmt, schwer, in Eisessig leichter löslich, und ergaben aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig unkrystallisirt 67.32 pCt., 67.64 pCt. und 67.56 pCt. C,

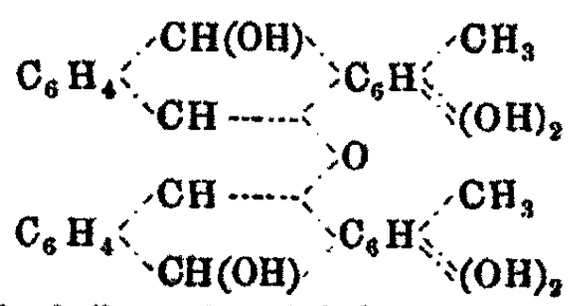
5.34 pCt., 5.14 pCt. und 5.00 pCt. H; ber. 68.47 pCt. C u. 5.10 pCt. H. Gegen wässerige Alkalilösung ist das Tetracetylchrysarobin verhältnissmässig sehr beständig, durch Kochen mit alkoholischem Kali giebt es zuerst die gelbe, grün fluorescirende Lösung des Chrysarobins, welche dann allmälig in die rothe der Chrysophansäure übergeht.

Acetylchrysophansäure aus Acetylchrysarobin. Kocht man Acetylchrysaborin in Eisessig mit Chromsäure, so wird diese schnell reducirt. Nach Wasserzusatz fallen dann beim Erkalten hellgelbe Blättchen aus, welche alle Eigenschaften der Diacetylchrysophansäure besitzen und bei Luftabschluss mit Alkali erhitzt sogleich Chrysophansäure liefern. Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{30}H_{22}O_7(C_2H_3O)_4 + 2O_2 = 3H_2O + 2C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2.$$

Tetranitrochrysophansäure aus Chrysarobin. Die Ueberführbarkeit von Chrysarobin in Chrysophansäure erklärt auch ein Verhalten des Chrysarobins, welches uns, ehe wir dessen Natur erkannt hatten, einige Schwierigkeiten bot, dass man nämlich bei gewissen Reactionen aus dem Chrysarobin direkt Derivate der Chrysophansäure entstehen. Erwärmt man z. B. Chrysarobin mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, so erhält man sofort die früher von dem Einen von uns beschriebene Tetranitrochrysophansäure in schönen gelben, glänzenden Blättern. Die Verbindungen aus Rhabarberchrysophansäure und aus Chrysarobin zeigten bei direktem Vergleich der Säuren und einzelner Salze durchaus keinen Unterschied. Für die Nitrosäure wurde gefunden 41.22 pCt. C, 1.95 pCt. H und 12.95 pCt. N, ber. für Tetranitrochrysophansäure, $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$, 41.4 pCt. C, 1.4 pCt. H und 12.9 pCt. N. Auch hier geht die Oxydation des Chrysarobins zu Chrysophansäure zugleich mit der Nitrirung vor sich.

Nach diesen Erfahrungen über die Eigenschaften des Chrysarobins ergiebt sich seine Constitution sehr einfach. Dasselbe besitzt mehr H und weniger O als Chrysophansäure und kann demnach als ein Reductionsprodukt der letzteren aufgefasst werden. Dass ihm indess einer der Hydroxylsauerstoffe der Chrysophansäure fehle, ist zufolge der Oxydation seiner Acetylverbindung zu vollständig acetylirter Chrysophansäure ausgeschlossen. Die Reduction muss sich daher auf die Ketongruppe der Chrysophansäure beziehen. Die Zusammensetzung $C_{30}H_{26}O_7$ führt alsdann zur Annahme der folgenden Constitutionsformel:



wobei nur die Vertheilung der Methyle und (phenol) Hydroxyle beliebig gewählt ist.

Eine Verbindung ähnlicher Constitution ist das von Topf und dem Einen von uns durch Reduction des Anthrachinons dargestellte Anthranol, welches dem Chrysarobin auch in sofern analog ist, als es gleichfalls reducirende Eigenschaften besitzt. Behandelt man ähnlich Rhabarberchrysophansäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so erhält man krystallisirbare Reductionsprodukte, welche mit dem Chrysarobin viel Aehnlichkeit besitzen, z. B. in Kali sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen und in dieser Lösung unter Absorption des Luftsauerstoffs in Chrysophansäure zurückgehen. Die schwierige Zugänglichkeit der Chrysophansäure sowie die bei der Reduction stattfindende gleichzeitige Bildung mehrerer, schwer trennbaren Verbindungen hat bisher die Versuche in dieser Richtung nicht zum Abschluss kommen lassen, doch sollen dieselben jetzt, wo sich Chrysophansäure aus Chrysarobin leicht in grösserer Menge beschaffen lässt, wieder aufgenommen werden.

Oben wurde schon auf die geringe Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass die Chrysophansäure die therapeutischen Eigenschaften des Goapulvers bei parasitischen Hautleiden bedingen sollte. Viel verständlicher würde dies für das Chrysarobin sein in Folge seiner chemischen Natur und der daraus entspringenden Fähigkeit, in geeigneter Form auf die Haut gebracht den Luftsauerstoff abzuhalten und ihn den seiner bedürftigen Parasiten zu entziehen. Zur Aufklärung der in Rede stehenden Wirkungen müssten getrennte Versuche mit Chrysophansäure und Chrysarobin angestellt werden, ein etwaiges positives Resultat mit letzterer Substanz würde zu Versuchen mit andern den Luftsauerstoff absorbirenden Mitteln auffordern. Doch müssen wir die Entscheidung dieser Fragen den Therapeuten überlassen.

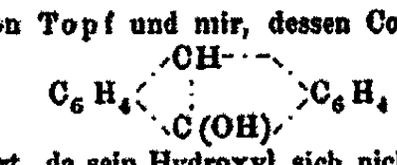
Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

420. C. Liebermann: Ueber die Synthese von Anthrarufin und Chrysazin vom Anthracen aus.

(Eingegangen am 17. August.)

Die Kenntniss der wahren Phenole des Anthracens ist sehr dürftig und beschränkt sich bisher eigentlich[1]) auf die beiden von Lincke durch Verschmelzen zweier isomeren Anthracenmonosulfosäuren mit Kali erhaltenen Anthrole, welche indess auch nur ungenügend be-

[1]) Das Anthranol von Topf und mir, dessen Constitution wir als



nachgewiesen haben, gehört, da sein Hydroxyl sich nicht in den aromatischen Kernen des Anthracens befindet, einer besonderen Klasse von Verbindungen, den Anthranolen, an. Zu dieser ist nach meinen neueren Erfahrungen auch das von Giesel und

schrieben sind. Eine Revision und Erweiterung dieser Arbeit schien mir sehr wünschenswerth, von Ersterer habe ich nur deshalb vorläufig Abstand genommen, weil beim Arbeiten unter ähnlichen wie den von Lincke angegebenen Bedingungen sich sofort Disulfosäuren ergaben, welche das Interesse in Anspruch nahmen.

Je nach den angewandten Temperatur- und Mengenverhältnissen von Anthracen und Schwefelsäure erhält man namentlich eine oder gleichzeitig zwei Disulfosäuren, die dann durch die stufenweise erfolgende Abscheidung ihrer Bleisalze getrennt werden können.

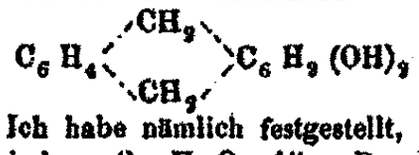
Beide Sulfosäuren geben eine Reihe hübsch krystallisirter Salze und rechtfertigen keineswegs das Misstrauen, welches man bislang in diese Verbindungen gesetzt hat und welches ihre weitere Erforschung aufgehalten zu haben scheint.

Durch Verschmelzen der Sulfosäuren mit Kali erhält man die Dioxyanthracene.

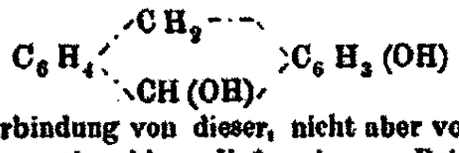
Es schien mir nun von grosser Wichtigkeit, eine Methode aufzufinden, durch welche allgemein die noch so wenig bekannten Oxyanthracene in die in grosser Zahl und bezüglich ihrer Constitution gut erforschten Oxyanthrachinone übergeführt werden könnten, da sich hieraus mannigfache Constitutionsaufklärungen erwarten lassen. Eine derartige Ueberführung gelingt jedoch bei den Oxyanthracenen selbst, welche ihre Phenolnatur durch grosse, von Verharzung begleitete, Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel dokumentiren, nicht. Dagegen glückt der Versuch sehr leicht und quantitativ unter Anwendung ihrer Acetylverbindungen. Diese gehen bei der Oxydation

---

mir durch Reduction des Chinizarins mit HJ und P gewonnene Anthracenhydrürhydrochinon $C_{14}H_{12}O_2$, dem wir die Constitution



zuschrieben, zu rechnen. Ich habe nämlich festgestellt, dass die bei der Oxydation desselben entstehende Verbindung $C_{14}H_8O_3$ (diese Ber. X, 611) Erythrooxyanthrachinon ist. Danach kann das Anthracenhydrürhydrochinon nicht mehr die obige, sondern muss die Constitutionsformel



besitzen, da nur eine Verbindung von dieser, nicht aber von der ersteren Constitution durch Oxydation Monooxyanthrachinon liefern kann. Bei der Reduction des Chinizarins werden daher nicht, wie früher angenommen, die beiden Ketonsauerstoffe, sondern nur einer und ein Hydroxylsauerstoff entzogen. Mit dieser Auffassung der Verbindung, welche sonach als Oxyhydroanthranol bezeichnet werden könnte, stimmen auch ihre Eigenschaften meist besser als mit der früheren überein. So erklärt es sich, warum in den früher beschriebenen Derivaten, der Kalium-, Acetyl- und Aethylamidverbindung, immer nur ein Hydroxyl ersetzt wurde. Dagegen ist das Bleisalz zweibasisch. Neuerdings habe ich noch das in hübschen, gelben Nädelchen krystallisirende Bariumsalz analysirt, und es auf die Formel $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba$ stimmend gefunden (gef. 24.28 pCt., ber. 24.51 pCt. Ba), die ebenfalls nur ein Hydroxyl anzeigt.

mit Chromsäure in Eisessig sofort glatt in die acetylirten Oxyanthrachinone über.

Die eine der erwähnten Anthracendisulfosäuren führt nun durch eine Reihe glatter Umwandlungen, die in der folgenden Abhandlung näher erörtert sind, zu dem von Schunck und Römer[1]) ganz kürzlich als Anthrarufin beschriebenen Dioxyanthrachinon, welches dieselben, als eins der Condensationsprodukte der Oxybenzoësäure aber in so geringer Menge (2 pCt. der angewendeten Oxybenzoësäure) erhielten, dass sie dessen weitere Verfolgung aufgeben mussten. Die am Schluss ihrer Abhandlung ausgesprochene Hoffnung, dass man dem Anthrarufin einmal auf anderem Wege in reichlicherer Menge begegnen möchte, ist hierdurch bereits in Erfüllung gegangen, und die neue Darstellungsweise bestätigt wieder, dass die Condensationsverbindungen der Oxybenzoësäuren wahre Anthracenderivate sind.

Die isomere Anthracendisulfosäure führt durch eine vollkommen parallele Reihe von Umwandlungen zu einem ebenfalls bisher nur wenig bekannten Dioxyanthrachinon, dem von Giesel und mir aus der Chrysamminsäure isolirten Chrysazin. Ich habe die ganze Reihe der dahin führenden Verbindungen, die sich durch ihre grosse Schönheit auszeichnen, präparativ dargestellt, verschiebe aber die ausführliche Darstellung bis das analytische Material, dessen Bearbeitung ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. H. Jäger bereits in Angriff genommen habe, vollständig gesammelt vorliegt. Mit dem Chrysazin habe ich bei direktem Vergleich die sämmtlichen Eigenschaften (Farbe der kalischen Lösung, Verhalten gegen Soda, Baryt- und Kalksalze, Schmelzpunkt, Farbe und spektroskopisches Bild der Lösung in Schwefelsäure, Schmelzpunkt und Sublimation der Acetylverbindung, Verhalten in der Kalischmelze u. A.) übereinstimmend gefunden. Die Acetylverbindung allein zeigte insofern einen kleinen Unterschied, als die Substanz aus Anthracendisulfosäure nur in gelben Nadeln, die aus Chrysazin (aus Chrysamminsäure) zwar in Nadeln, aber auch in benzoëartigen, gelben Blättchen, wie früher von Giesel und mir angegeben, erhalten werden konnte. Ich wage aber, auf diesen kleinen Unterschied allein, der um so weniger auffällt, als Chrysazin selbst sowohl in Nadeln wie in Blättchen erhalten werden kann, nicht die Behauptung einer Isomerie zu begründen.

In die zum Chrysazin führende Sulfosäure verwandelt sich nur etwa $\frac{1}{10}$ in die zum Anthrarufin gehörende $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$ des angewandten Anthracens; welchen Oxyanthrachinonen die in den Mutterlaugen bleibenden Sulfosäuren entsprechen, habe ich bisher noch nicht untersucht. Man könnte schliessen, dass die zum Alizarin gehörende Disulfosäure darin enthalten sei, weil Caro Graebe und ich früher

[1]) Diese Berichte XI, 1176.

auf einem ähnlichen, aber doch etwas verschiedenem Wege (durch Oxydation der Anthracensulfosäure und Verschmelzen ihres Oxydationsprodukts mit Kali) Alizarin erhielten. Indess scheint mir dieser Schluss nicht ganz gerechtfertigt; vielmehr ist es mir wahrscheinlich, dass wir damals wesentlich Anthracenmonosulfosäuren unter Händen hatten, welche zuerst in Anthrachinonmonosulfosäuren und beim Schmelzen mit Kali in Alizarin übergingen.

Da das aus Anthracensulfosäure dargestellte Alizarin damals nicht analysirt worden war, lag aber immerhin die Möglichkeit vor, dass es mit den, in der Kalischmelze des Anthrarufins und des Chrysazins sich bildenden, dem Alizarin sehr ähnlichen, Oxydationsprodukten (Oxyanthrarufin, Oxychrysazin) verwechselt worden sei. An einer noch von jenen ersten Versuchen herrührenden Probe habe ich jedoch durch entscheidende Reactionen festgestellt, dass der damals gewonnene Farbstoff wirklich Alizarin war.

Von den Sulfosäuren aus verläuft die Reihe der zu den Oxyanthrachinonen führenden Umwandlungsprocesse fast quantitativ. Es wird daher auf diesem Wege voraussichtlich noch eine reiche Ausbeute aufschlussbringender Verbindungen erhalten werden können, deren Bearbeitung ich mir noch vorbehalten möchte.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

---

421. C. Liebermann u. K. Boeck: Ueber Anthracendisulfosäure und deren Umwandlung in Anthrarufin.

(Eingegangen am 17. August.)

Lincke[1]) schreibt vor zur Gewinnung der Anthracenmonosulfosäuren 1 Th. Anthracen mit 3 Th. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange zu erwärmen, bis eine Probe mit schwach brauner Farbe und fast vollständig von Wasser gelöst wird. Obwohl hierbei die Zeit und die Wärme des Wasserbades noch eine bedeutende Rolle spielen, so ist es uns doch niemals gelungen, unter diesen Umständen reine Monosulfosäure zu isoliren. Im Gegentheil erhielten wir meist nicht allein vorwiegend, sondern leicht ausschliesslich Anthracendisulfosäuren in den gebildeten schwer löslichen Bleisalzen. Die Schwefelsäuremenge ist daher wohl von Lincke zu gross angegeben, da mit geringeren Mengen Schwefelsäure früher auch Graebe und Liebermann[2]) die Bildung von Monosulfosäure beobachteten.

Für die Darstellung der nachstehend beschriebenen Disulfosäure wurde meist so verfahren, dass 100 g Anthracen mit dem

---

[1]) Journ. pr. Ch. [2] 11, 222.
[2]) Diese Berichte I, 187.

dreifachen Gewicht conc. Schwefelsäure in einer Porzellanschale zusammengerieben, und das Gemisch etwa 1 Stunde lang auf dem sehr gelinde erwärmten Wasserbade unter Umrühren digerirt wurde, so dass etwa 20 — 30 g Anthracen in Lösung gingen. Hierbei bilden sich zwar auch noch mehrere Sulfosäuren, aber nur die eine scheidet sich, nach bekanntermaassen geschehener Ueberführung in die Bleisalze, bei starkem Einengen des wässrigen Filtrats in Form ihres schwer löslichen, gelblichweissen Bleisalzes aus, dessen Menge dann etwa das halbe Gewicht des in Lösung gegangenen Anthracens beträgt.

Will man gleichzeitig die zum Chrysazin (siehe die vorstehende Abhandlung) führende Sulfosäure darstellen, so brauchen die Verhältnisse nur so abgeändert zu werden, dass man auf dem kochenden Wasserbade etwa die Hälfte des Anthracens in Lösung bringt. Bei Anwendung von 200 g Anthracen, von denen 100 g in Lösung gegangen waren, hatten sich, als die Lösung der sulfosauren Bleisalze auf etwa 1 l eingeengt war, 15 g der letzteren Verbindungsreihe angehöriges (trockenes) Bleisalz abgeschieden. Die Mutterlaugen liessen erst nach beträchtlich weiterem Einengen ziemlich plötzlich 45 g des zur Anthrarufinreihe gehörenden Salzes fallen.

Die beiden Salzreihen werden am besten mittelst der Natriumsalze unterschieden, welche man durch Digestion der Bleisalze mit überschüssiger Sodalösung herstellt. Das Natriumsalz der zum Chrysazin gehörigen Reihe ist in überschüssiger Sodalösung schwerer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in grossen, schönen, langgestreckten und dadurch fast nadelförmig erscheinenden, citronengelben Blättern, während das leichter lösliche Natriumsalz der zum Anthrarufin führenden Verbindung erst beim Eindampfen der Lösung in fast weissen silberglänzenden, sehr kleinen Plättchen erhalten wird.

Beide Sulfosäuren geben durch Fällung ihrer nicht zu verdünnten Natriumsalzlösungen mit löslichen, Blei-, Barium-, Calcium- und Zinksalzen-Niederschläge, von denen die der ersteren zum Chrysazin führenden Reihe im Allgemeinen schwerer löslich scheinen und in weissen Nadeln, die der letzteren Reihe in Blättchenform ausfallen.

Hier möge die Beschreibung der Verbindungen der dem Anthrarufin zugehörigen Reihe folgen.

Anthracendisulfosaures Natron $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + x$ aq. Silberglänzende, weisse bis ledergelbe Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich und namentlich in verdünnter Lösung sehr stark blau fluorescirend. Bei 160° getrocknet gef. 12.20 und 12.21 pCt. Na, berechn. 12.04 pCt. Na.

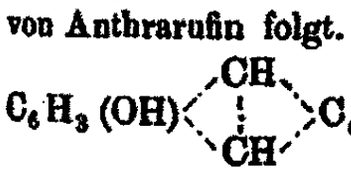
Anthracendisulfosaures Barium $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Aus nicht zu verdünnten Lösungen des Natriumsalzes mit Chlorbarium gefällt. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, die beim Trocknen

auf 170° gelblich werden. Gef. 12.90 pCt. H_2O, im trocknen Salz 28.15 und 28.70 pCt. Ba; berechn. 13.09 pCt. H_2O und 28.96 pCt. Ba.

Anthracendisulfosaures Blei $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb$. Gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag. Einmal abgeschieden ist die Verbindung in Wasser sehr schwer löslich. Pb-Gehalt der bei 170° getrockneten Substanz, gef. 37.63 und 37.77 pCt., ber. 38.12 pCt. Pb.

Anthracendisulfosäure. Aus dem Bleisalz durch H_2S abgeschieden, wird beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung oder beim Zusatz von conc. Schwefelsäure zu Letzterer in krystallinischen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Flocken erhalten.

Dioxyanthracen $C_{14}H_8(OH)_2$. Anthracendisulfosaures Natron wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge Kali so lange geschmolzen, bis Salzsäure in einer gelösten Probe der dunkelbraun gewordenen Schmelze einen weisslichen, flockigen Niederschlag hervorbringt. Die Temperatur der Schmelze liegt ziemlich hoch. Da Dioxyanthracen in wässriger alkalischer Lösung durch Oxydation an der Luft leicht in schwarze, unlösliche Zersetzungsprodukte übergeht, wird die Schmelze am besten nicht wie üblich gelöst, sondern nach dem Erkalten in der Silberschale direct mit starker Salzsäure neutralisirt. Das krystallinisch abgeschiedene, hellgelbliche Dioxyanthracen wird mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Eisessig krystallisirt. Auf diesem Wege wird es nicht leicht ganz rein erhalten, daher gaben die ersten Analysen etwas zu wenig Kohlenstoff (gef. 78.79 pCt. und 78.85 pCt. C und 5.18 und 5.02 pCt. H), eine sehr sorgfältig gereinigte Substanz dagegen bessere Zahlen (gef. 79.37 pCt. C und 5.18 pCt. H, berechn. 80.00 pCt. C und 4.76 pCt. H); später stellte es sich heraus, dass man zweckmässiger durch Lösen der Substanz in kaltem Alkohol und Zusatz von Wasser, wobei sie allmälig in Nadeln ausfällt, reinigt. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich; ihre verdünnten Lösungen fluoresciren ungemein stark blau. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, Säuren fällen gelblichweisse Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schmutzig rother, beim Erwärmen grüner Farbe. Sie zersetzt sich bei hoher Temperatur vor dem Schmelzen und ohne zu sublimiren. Salpetersäure und Chromsäure greifen sie heftig an, liefern aber keine gut charakterisirten Produkte; Phtalsäure konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Dies entspricht der Vertheilung der Hydroxyle auf beide aromatischen Kerne, die auch aus der Bildung von Anthrarufin folgt. Die Constitution des Dioxyanthracens ist daher



$C_6H_3(OH)$ $C_6H_3(OH)$ und daher seine und der zugehörigen Sulfosäure Aehnlichkeit mit den monohydroxylirten resp. sulfurirten Verbindungen Lincke's verständlich, indem zwischen ihnen ein ähnliches Verhältniss wie zwischen den zum Verwechseln ähnlichen Verbindungen Monooxyanthrachinon und Anthraflavinsäure besteht.

Dibenzoyldioxyanthracen $C_{14}H_8(OC_7H_5O)_2$. Durch Kochen von Dioxyanthracen mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren des Reactionsprodukts aus Eisessig wird es in hübschen hellgelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt circa 263°. Gef. 80.59 pC. C und 5.11 pCt. H; berechn. 80.38 pCt. und 4.31 pCt. H.

Diacetyldioxyanthracen $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron am aufsteigenden Kühler (siehe die folgende Abhandlung) dargestellt. Hübsche, farblose Blättchen. Schmelzpunkt 196—198°. (Gef. 73.30 und 73.72 pCt. C, 5.11 und 5.04 pCt. H; ber. 73.46 pCt. C und 4.76 pCt. H.)

Diacetyldioxyanthrarufin $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Zum Zweck der Oxydation wird Diacetyldioxyanthracen in Eisessig mit etwas mehr Chromsäure gekocht als der Gleichung:

$$C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2 + O_3 = H_2O + C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$$

entspricht. Die Reduction der Chromsäure geht dabei sehr schnell von statten, auf mässigen Wasserzusatz zur kochenden Lösung scheidet sich die neue Subtsanz als gelbes Pulver ab. Aus Eisessig krystallisirt dieselbe sehr schön, in dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln. (Gef. 66.21 pCt. C und 4.28 pCt. H; berechn. 66.66 pCt. C und 3.70 pCt. H.)

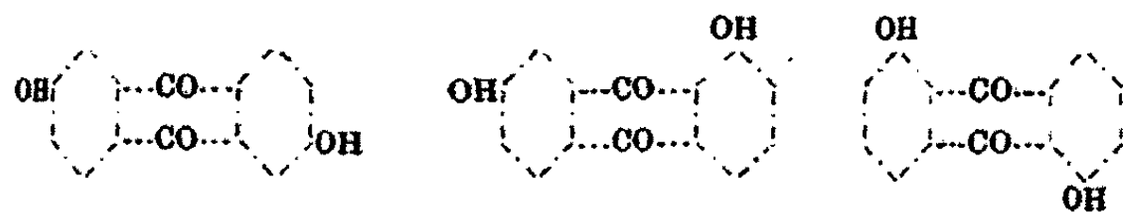
Die Verbindung schmilzt bei 244°. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit prachtvoller, charakteristischer carminrother Farbe auf, und diese Lösung zeigt ein ausgezeichnetes, mit dem der folgenden Verbindung identisches Absorptionspektrum; durch kochende Alkalilösung werden die Acetylgruppen abgespalten, während ein Dioxyantrachinon mit gelbrother Farbe in Lösung geht.

Anthrarufin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ wird aus dieser Lösung bei Säurezusatz in gelben Flocken gefällt. Aus Eisessig erhält man es in charakteristisch gezahnten, auffallend hellgelben Blättern, die durch federbartartige Verästelung kleiner Säulchen entstanden sind. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure schön carminroth und zeigt in dieser Lösung die Absorptionsstreifen des Anthrarufins. Es schmilzt bei 280°. Seine Zusammensetzung wurde gefunden 69.25 pCt. C und 3.73 pCt. H; berechn. 70.00 pCt. C. und 3.33 pCt. H.

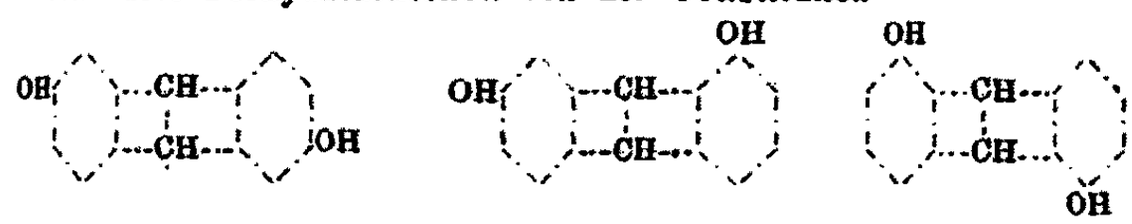
Diese Verbindung ist mit dem von Schunck und Römer vor Kurzem (diese Berichte 1878, S. 1176) aufgefundenen Anthrarufin, die vorhergehende mit dessen Acetylderivat identisch. Bei den charakteristischen und von Schunck und Römer sehr sorgfältig angegebenen Eigenschaften der Substanz ist die Identificirung nicht schwierig. Wir waren zudem in der Lage, mit einem von den Herren Schunck und Römer selbst herrührenden Präparate direct vergleichen zu können. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, bemerken wir nur, dass sich der Vergleich auf sämmtliche in der citirten Abhandlung angegebenen Eigenschaften und Derivate erstreckte und überall scharf bestä-

tigend ausfiel. Nur die Farbe der alkalischen Lösung, die im Uebrigen bei Präparaten beiderlei Ursprungs genau gleich war, aber mit der Verdünnung sehr ändert möchten wir nicht olivengelb sondern röthlichgelb nennen. Ferner sei noch auf das der Chrysamminsäure sehr ähnliche Nitroprodukt aufmerksam gemacht, das man durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht quantitativ erhält.

Schunck und Römer haben das Anthrarufin auf einem ganz andern Wege, nämlich als eins der Condensationsprodukte der Oxybenzoësäure neben Anthraflavinsäure und Metabenzbiozyanthrachinon in zu weiterer Untersuchung ungenügender Menge gewonnen. Nach unserm Verfahren lässt es sich in beliebiger Menge darstellen, damit ist ferner jetzt ein zweites Produkt des Oxybenzoësäureprocesses direct aus Anthracen darstellbar. Die drei von Schunck und Römer erhaltenen Isomeren sind die einzigen, welche theoretisch aus Oxybenzoësäure entstehen dürfen und können nur folgende Formeln besitzen:



welche drei Dioxyanthracenen von der Constitution



entsprechen, deren eine dem obigen Dioxyanthracen zukommt.

Oxyanthrarufin $C_{14}H_8O_5$. Wie Schunck und Römer bereits angeführt haben, giebt Anthrarufin beim Verschmelzen mit Kali ein Oxydationsprodukt. Wir haben auch hier die von Schunck und Römer angegebenen Eigenschaften und Erscheinungen überall bestätigt gefunden, nur die Farbe der alkalischen Lösung scheint uns eher purpurn als indigblau genannt werden zu müssen, während die Schmelze in der That die letztere Farbe besitzt. Die Beizen färbt Oxyanthrarufin sehr schön alizarinartig. Es sublimirt in schönen rothen Nadeln und ergab 65.23 pCt. C; ber. 65.63 pCt. (die H-Bestimmung verunglückte).

Oxyanthrarufin ist das sechste jetzt bekannte Purpurinisomere. Weniger leicht als von den übrigen unterscheidet es sich vom Oxychrysazin[1]), indess löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, Oxychrysazin mit viel rötherer Farbe auf.

Auch das Anthrarufin bestätigt die allgemeine Regel, dass diejenigen Oxyanthrachinone, bei denen nicht mehr als ein Hydroxyl

[1]) Auch Anthrarufin und Chrysazin sind einander sehr ähnlich.

in jedem Benzolkern sich befindet, in der Kalischmelze ganz glatt ein Atom Sauerstoff aufnehmen, während diejenigen, in welchen einer der Benzolkerne mehrere Hydroxyle enthält, diese Neigung meist nicht mehr zeigen und andrer Oxydationsmittel zur Aufnahme von Sauerstoff bedürfen. Daher verläuft bei der letzteren Gruppe (zu der auch die in der Kalischmelze entstandenen Oxyderivate der ersteren gehören) die Kalischmelze insofern ganz anders, als nicht neue Oxyprodukte durch Addition eines Sauerstoffatoms entstehen, sondern die betreffenden Verbindungen theilweise durch Oxydation zerstört, theilweise durch gleichzeitige Reduction in ihre, an den Farbübergängen leicht kenntlichen, Leukoderivate verwandelt werden.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

---

422. C. Liebermann und O. Hörmann: Ueber die Formeln des Rhamnetins und Xanthorhamnins.

(Eingegangen am 17. August.)

Im Verlaufe unserer Arbeit über den Rhamnodulcit [1]) haben wir beträchtliche Mengen Xanthorhamnin und Rhamnetin gesammelt und uns dadurch veranlasst gesehen, eine Anzahl von Derivaten dieser Verbindungen darzustellen und eingehender zu untersuchen, um sicherere Stützpunkte als bisher zur Ableitung ihrer Formeln zu gewinnen. Wir liessen es uns dabei angelegen sein, durch Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung die gleichmässige Bildung derselben Verbindungen festzustellen. Die Substanzen wurden schliesslich sämmtlich noch einmal in grösserem Maassstabe dargestellt, und auf ihre Reinigung und Krystallisation die grösste Mühe verwendet, so dass wir fast nur hübsch krystallisirte Verbindungen zur Analyse bringen konnten. Im Folgenden begnügen wir uns mit Anführung der so zuletzt gewonnenen Analysen.

Für das Rhamnetin sind wir hierbei zur Ansicht gelangt, dass die von Schützenberger mit einiger Zurückhaltung [2]) gegebene Formel $C_{12}H_{10}O_5$ die richtige ist, und dass zwei ihrer fünf Sauerstoffatome Hydroxylsauerstoffe sind.

Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$. 100 g sorgfältig gereinigtes Xanthorhamnin wurden in 700 g Wasser gelöst, und mit 30 g conc. Schwefelsäure, die zuvor mit 60 g Wasser verdünnt waren, im Wasserbade erwärmt. Wenn man das Erhitzen in dem Augenblick unterbricht, in welchem die Abscheidung von Rhamnetin beginnt, so fällt das

---

[1]) Diese Berichte XI, 952.

[2]) „Ces résultats peuvent être résumés par les formules suivantes, qui n'ont pas d'autre valeur que de les traduire en abrégé." (Schützenberger in Wurtz' Diction. d. Chim. Bd. II, 1353, Paris 1876.)

Letztere in mikroskopischen Nadeln aus. Sehr geringe Mengen Schwefelsäure reichen zur Zersetzung des Glycosids hin.

Das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlösliche Rhamnetin krystallisirt aus Phenol in deutlichen gelben Nadeln. Dieselben müssen mit warmen Alkohol sehr gut ausgewaschen werden um sie von jeder Spur Phenol zu befreien.

	Gefunden	Berechnet
C	61.35 pCt.	61.53 pCt.
H	4.10 -	4.27 -

Acetylrhamnetin $C_{12}H_8O_3(OC_2H_3O)_2$. Gleiche Gew. Theile Rhamnetin und entwässertes essigsaures Natron werden mit 3—4 Thl. Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler gekocht. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit wird immer heller, nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Zur grösseren Sicherheit lässt man sie indess 1 Stunde anhalten, beim nachherigen Erkalten erstarrt das Produkt zu einer weissen, strahligkrystallinischen Masse, die mit Wasser ausgewaschen wird. Verdünntes Alkali färbt sie nicht mehr, zum Zeichen, dass alles Rhamnetin umgewandelt ist. In Alkohol dem $\frac{1}{10}$ Eisessig zugefügt ist, löst sich die Substanz leichter als in reinem Alkohol und krystallisirt daraus in weissen, seidegläuzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 183—185°.

	Gefunden	Berechnet
C	60.09 pCt.	60.37 pCt.
H	4.49 -	4.40 -

Die obige Methode der Acetylirung verdient vor der bislang angewandten mit reinem Essigsäureanhydrid bei weitem den Vorzug. Wir haben sie mit bestem Erfolg bereits in einer Reihe von Fällen (beim Quercetin, dem Chrysarobin, der Chrysophansäure, den Dioxyanthracenen, dem Allizarin dem Chrysazin) darunter auch in mehreren solchen angewendet, bei welchen Essigsigsäureanhydrid allein erst bei höherer Temperatur wirkt und das lästige Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren nothwendig macht. Während sonst die Acetylverbindungen oft noch von nichtacetylirter Substanz begleitet und schwer zu reinigen sind, wurde auf diesem Wege gleichgültig ob im grossen oder kleinsten Maassstabe gearbeitet wurde, die Acetylverbindung stets sofort rein und quantitativ zurückerhalten. Die Reaction eignet sich auch zum Vorlesungsversuch, da sie für kleinere Mengen fast momentan ist; man wendet dann etwas mehr Essigsäureanhydrid an, und verjagt den Ueberschuss durch Kochen. Die Wirksamkeit des Zusatzes von essigsaurem Natron in allen diesen Fällen beruht, wie aus den eintretenden Farbenreactionen geschlossen werden muss, darauf, dass zuerst das Natronsalz der zu acetylirenden Substanz entstebt und dieses dann gegen Essigsäureanhydrid reagirt.

Da die berechneten Zahlen für Diacetylrhamnetin denen für Triacetylrhamnetin sehr nahe stehen, so wurde um die Zahl der eintretenden Säureradicale sicherer festzustellen noch die Propionyl- und Benzoylverbindung des Rhamnetins untersucht.

Propionylrhamnetin $C_{12}H_8O_3(OC_3H_5O)_2$ wurde analog der Acetylverbindung mit propionsaurem Natron und Propionsäureanhydrid dargestellt. Beim Behandeln des Rohprodukts mit Wasser scheidet sich die Masse zuerst zähe aus, allmählig wird sie fest. Sie wurde 5 Mal aus Alkohol umkrystallisirt und dann in gut ausgebildeten schwachgelblichen Nadeln erhalten, die nicht sehr scharf von 158 bis 162° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	62.00 pCt.	62.43 pCt.
H	5.48 -	5.17 -

Benzoylrhamnetin $C_{12}H_8O_3(OC_7H_5O)_2$. Zu seiner Darstellung erhitzt man 1 Th. Rhamnetin mit 4 Th. Benzoësäureanhydrid auf 150°. Die nach dem Erkalten schwachbraune, spröde Masse wird 12 Stunden mit 90procentigem Alkohol stehen gelassen, nach welcher Zeit reichlich hellgelbe Flocken der Benzoylverbindung sich aus der dunklen alkoholischen Flüssigkeit ausgeschieden haben. Sie wurden mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt, der sie bei langsamem Erkalten in kleinen, fast farblosen, seideglänzenden Nädelchen ausfallen liess, die beim Trocknen filzig zusammenballen. Die Substanz ist in Alkohol und Chloroform schwer, leicht in Eisessig löslich und schmilzt bei 210—212°.

	Gefunden		Berechnet
C	70.42 pCt.	70.48 pCt.	70.58 pCt.
H	4.50 -	4.29 -	4.07 - .

Bibromrhamnetin $C_{12}H_8Br_2O_5$. Zu 10 Th. sehr fein gepulvertem und in Eisessig suspendirtem Rhamnetin lässt man unter Abkühlung 14 Th. Brom mittelst kapillaren Hebers zufliessen. Die überschüssiges Brom enthaltende, sehr stark Bromwasserstoff entwickelnde Masse bleibt 12 Stunden stehen, worauf man sie erst mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, das 4 Mal wiederholt wurde, wird die Verbindung in hübschen, gelben Nadeln erhalten. Sie ist in heissem Alkohol und Eisessig leicht, und auch in Benzol löslich. Alkalien lösen sie mit gelber Farbe. Die Beizen färbt sie ähnlich wie Rhamnetin, aber mit einem Stich in's Röthliche.

	Gefunden	Berechnet
C	35.62 pCt.	36.73 pCt.
H	2.46 -	2.08 -
Br	40.46 -	40.82 - .

Der hier und ebenso früher an nicht gleich sorgfältig gereinigten Präparaten derselben Substanz etwas zu niedrig gefundene Kohlen-

stoffgehalt rührt, wie spätere Erfahrungen lehrten, von der ungemeinen Schwerverbrennlichkeit der Substanz her; ein Zweifel über die Formel der Verbindung ist durch das folgende Derivat ausgeschlossen.

Dibromacetylrhamnetin wurde wie beim Acetylrhamnetin angegeben aus Bibromrhamnetin, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron dargestellt, die farblose Masse mit Wasser ausgewaschen, auf Porzellan abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, worin sie leichtlöslich ist. Beim Erkalten fällt sie bei geeigneter Concentration in weissen, büschelförmig geordneten, glänzenden Nadeln, aus concentrirteren Lösungen in voluminösen Flocken aus, die sich bei 200° gelb färben und bei 211—212° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	40.12 pCt.	40.33 pCt.
H	2.67 -	2.52 -
Br	33.52 -	33.61 -

Xanthorhamnin $C_{48}H_{66}O_{29}$.(?) Kann hiernach die Formel des Rhamnetins $C_{12}H_{10}O_5$ als gut begründet angesehen werden, so ist ein gleich günstiger Erfolg für das Xanthorhamnin bisher nicht zu verzeichnen. Nur soviel steht fest, dass es auf 1 Mol. Rhamnetin 2 Mol. Isodulcit enthält. Für die ihm von Schützenberger zuertheilte Formel $C_{24}H_{32}O_{14}$, welche von dem quantitativen Verlauf[1]) der Zersetzung in Rhamnetin und Isodulcit gut Rechenschaft giebt, fanden wir auch jetzt wieder einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Für das Xanthorhamnin steht daher die allerdings etwas complicirtere Formel $C_{48}H_{66}O_{29}$ mit unsern Analysen in besserer Uebereinstimmung

	Gefunden		Berechnet
C	51.92 pCt.	51.71 pCt.	52.08 pCt.
H	5.83 -	5.73 -	5.96 -

Der Zerfall der Verbindung nach der Gleichung:

$$C_{48}H_{66}O_{29} + 5H_2O = 2C_{12}H_{10}O_5 + 4C_6H_{14}O_7$$

würde ungefähr dieselben Mengen Rhamnetin und Isodulcit erfordern, wie Schützenbergers Formel.

Xanthorhamninkalium $C_{48}H_{62}K_4O_{29}$. Wird eine concentrirte alkoholische Lösung von Xanthorhamnin mit alkoholischem Kali in geringem Ueberschuss versetzt, so fällt ein dicker, gelber Niederschlag aus, welcher schnell abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet werden muss. Trocken

[1]) Wir fanden (d. Ber. XI, 952) übereinstimmend mit Schützenberger 41—42 pCt. Rhamnetin. Die dort von uns etwas niedriger (56—58 pCt.) als von Schützenberger (60—63 pCt.) gefundenen Zahlen für den Zucker erklären sich leicht daraus, dass das zur Entfernung der Schwefelsäure (von der Glycosidzersetzung) benutzte Bariumsulfat sehr hartnäckig etwas Isodulcit zurückhält.

bildet das Xanthorhamninkalium ein gelbes, gut haltbares Pulver, feucht bräunt es sich und nimmt ein harziges Aussehen an.

	Gefunden	Berechnet
K	11.81 pCt.	12.40 pCt.

Dimethylrhamnetin $C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$. Um zum Dimethylxanthorhamnin zu gelangen wurde das vorerwähnte Kaliumsalz mit überschüssigem methylschwefelsaurem Kali und etwas absolutem Methylalkohol 10 St. auf 120 — 130° erhitzt. Ein Theil des Rohrinhalts löste sich dann nicht mehr in Wasser und verdünntem Alkali. Nach dem Auswaschen wurde der Rückstand aus Alkohol in hübschen, hellgelblichen, fast farblosen, Nadeln erhalten, welche bei 156 — 157° schmolzen.

Dass die Verbindung kein Derivat des Xanthorhamnins mehr ist, ergiebt sich daraus, dass sie beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker mehr abspaltet, und sich dadurch überhaupt nicht verändert. Auch die Analyse zeigt, dass die Verbindung Dimethylrhamnetin ist.

	Gefunden	Berechnet
C	64.81 pCt.	64.12 pCt.
H	5.45 -	5.34 - .

Unter den Bedingungen der Reaktion geht daher das Xanthorhamninkalium zuerst unter Abspaltung von Isodulcit in Rhamnetinkalium über, welches sich alsdann methylirt.

Eine ähnliche Umwandlung zu Rhamnetin erleidet das Xanthorhamnin auch beim Erwärmen für sich über 100°, und zwar langsam bei 130°, schneller bei 160° im Trockenschrank. Ein bemerkenswerther Gewichtsverlust findet, wenn das Xanthorhamnin vorher sorgfältig getrocknet war, dabei nicht statt. Das vorher in Wasser vollkommen lösliche Xanthorhamnin wird alsdann von Wasser nur noch zum Theil gelöst, in der Flüssigkeit lässt sich mittelst Fehling'scher Lösung Isodulcit nachweisen. Dass der unlösliche, gelbe Rückstand Rhamnetin ist, zeigen seine Eigenschaften und die Analyse.

	Gefunden	Berechnet
C	61.37 pCt.	61.53 pCt.
H	4.69 -	4.27 - .

Der Zucker spaltet sich bei diesem Vorgang aus dem Glykosid ohne Wasserzufuhr in der Form des ersten Anhydrids $C_6H_{12}O_5$ des Isodulcits ab.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

423. H. Ewald: Ueber einige Cörulignonderivate.

(Eingegangen am 17. August.)

Durch äussere Umstände genöthigt, eine von mir begonnene Arbeit über Cörulignonderivate abzubrechen, erlaube ich mir, hier die erhaltenen Verbindungen kurz zu beschreiben.

Hydrocörulignonkalium $C_{16}H_{16}K_2O_6 + 4H_2O$. Hydrocörulignon wird mit starker wässriger Kalilauge schnell bis zur Lösung aufgekocht. Die gelbe Flüssigkeit scheidet beim Erkalten goldgelbe, langgestreckte Blättchen aus, die schleunigst abgesaugt, nachgewaschen und in Luftpumpenexsiccator getrocknet werden müssen, um sie vor Oxydation zu schützen.

	Gefunden			Berechnet
C	43.12	—	pCt.	42.29 pCt.
H	5.33	—	-	5.29 -
K	17.21	16.97	-	17.18 -

Hexamethoxyldiphenyl $C_{12}H_4(OCH_3)_6$. Hydrocörulignonkalium wird mit seinem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht entwässerten, methylschwefelsauren Kalis und etwas absolutem Methylalkohol 6 Stunden auf 140° erhitzt. Der aus weissen Nadeln bestehende Rohrinhalt wird mit H_2O gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die alkoholische Lösung darf mit Eisenchloridlösung kein Cörulignon abscheiden, anderenfalls muss das unveränderte Hydrocörulignon zuerst durch Zusatz von Eisenchlorid gefällt, und aus dem alkoholischen Filtrat das Hexamethoxyldiphenyl mit Wasser ausgefällt werden.

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_2\begin{matrix}(OCH_3)_2\\ OK\end{matrix} \\ | \\ C_6H_2\begin{matrix}OK\\ (OCH_3)_2\end{matrix}\end{matrix} + 2KSO_4CH_3 = 2K_2SO_4 + \begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ | \\ C_6H_2(OCH_3)_3\end{matrix}$$

Hexamethoxyldiphenyl krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, in Alkohol und Eisessig leichtlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

	Gefunden	Berechnet
C	64.39 pCt.	64.67 pCt.
H	6.74 -	6.59 -

Dibromhexamethoxyldiphenyl $C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$ fällt bei Zusatz von Bromwasser zur essigsauren Lösung der vorigen Verbindung. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt die Substanz in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 138—140°. Conc. Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe.

	Gefunden	Berechnet
Br	32.58 pCt.	32.92 pCt.

Dichlorhexamethoxyldiphenyl $C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$ wird in gleicher Weise durch Chlorwasser erhalten. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es farblose, sich leicht schwachröthende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.59 pCt.	17.62 pCt.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

---

424. A. Goldschmidt: Ueber die drei isomeren Tolidine.

(Eingegangen am 17. August.)

Die eigenthümliche, bereits seit längerer Zeit bekannte Umlagerung des Hydrazobenzols durch verdünnte Säuren in Benzidin liess die Frage von Interesse erscheinen, ob nur einem in bestimmter Stellung zur vorhandenen Hydrazogruppe befindlichen Kohlenstoffatom des Benzolkerns die Fähigkeit der Benzidin-Bildung innewohne, oder ob ein jedes ohne Unterschied im Stande sei, unter Abgabe seines Wasserstoffs an die Hydrazogruppe, die Diphenylbindung zu vermitteln.

Nachdem Schulz[1]) nachgewiesen, dass im Benzidin die Amidogruppen zur Kohlenstoffbindestelle in der 1:4. Stellung stehen, hätte man diese Stellung auch für andere aus Hydrazokörpern entstehende Benzidine erwarten können. Die Unrichtigkeit einer solchen Schlussfolgerung ergiebt sich indess daraus, dass für das Parahydrazotoluol die Umlagerung in das entsprechende „Tolidin" bekannt ist, obwohl bei diesem die Bindung der beiden Benzolkerne in der Parastellung zur Amidgruppe desshalb nicht möglich ist, weil diese Stellung bereits durch Methyl besetzt ist. Da auch das vom Orthohydrazototuol sich ableitende Tolidin bereits beschrieben ist, so schien es zur Ergänzung der möglichen Isomeren wünschenswerth, zu versuchen, ob auch Metatoluidin durch sein Hydrazotoluol hierdurch in ein ihm entsprechendes Tolidin verwandelt werden könne.

Von den von dem flüssigen (Ortho-) Nitrotoluol sich ableitenden Azoderivaten ist nur das Hydrazotoluol[2]) genauer beschrieben. Aus diesem ist von Petriew das Tolidin durch Einleiten von Unterchlorigsäuregas in die ätherische Lösung und Zersetzen des entstandenen Niederschlages mittelst Alkali als eine perlmutterglänzende bei 112° schmelzende Base erhalten worden. Die Azoderivate des festen (Para-) Nitrotoluols sind von Werigo[3]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Nitroverbindung dargestellt und eingehender untersucht worden. Aus dem Parahydra-

---

[1]) Annalen Chem. Parm. 174, 227.
[2]) Petriew, Berichte der Ges. 6, 557.
[3]) Werigo, Zeitschrift für Chemie 1864, 481, 722; 1865, 631; 1866, 196.

zotoluol wurde durch Einleiten von schwefliger Säure das Tolidin erhalten [1]).

Ich habe die beiden erwähnten Tolidine gleichfalls dargestellt und kann die obigen Angaben bestätigen. Ich erhielt die Verbindungen jedoch leichter, indem ich die resp. Hydrazoverbindungen in Alkohol löste und sie durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in die schwefelsauren Tolidine überführte, aus denen die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den Hydrazokörpern durch ihre Salzbildung und durch die blaue Farbenreaction, die sie analog dem Benzidin, wenn auch nicht gleich schön, mit oxydirenden Substanzen, wie Eisenchlorid, Bromwasser etc., zeigen, und sind hierdurch als Tolidine charakterisirt.

Um das Ausgangsprodukt für die Darstellung des Metazotoluols, das Metanitrotoluol, zu erhalten, verfuhr ich im Grossen und Ganzen nach der von Beilstein und Kuhlberg [2]) angegebenen und von Lorenz [3]) bestätigten Darstellungsweise. Es gelang mir jedoch diese Methode in etwas zu vereinfachen. Beilstein und Kuhlberg behandeln, um die Amidgruppe des Metanitroparatolidin abzuspalten, dasselbe erst mit salpetriger, dann mit Schwefelsäure. Sie führen es so in die Diazoverbindung über, aus der sie durch Kochen mit absolutem Alkohol das Nitrotoluol abspalten. Statt dessen löste ich das Metanitroparatoluidin in wenig absolutem Alkohol, und leitete durch diese Lösung salpetrige Säure, bis beim Erkalten eine Krystallausscheidung nicht mehr zu beobachten war. Der Alkohol wurde sodann abdestillirt, und aus dem Rückstand mit überhitzten Wasserdämpfen das Nitrotoluol abgetrieben. Man erhält es dabei sehr rein, und eine Ausbeute von etwa 60 pCt., wenn reines Metanitroparatoluidin verwendet wurde. Beilstein und Kuhlberg erhielten etwa den gleichen Procentsatz.

Metaazotoluol $C_7H_7N---NC_7H_7$. Die Darstellung des Metazotoluols lässt sich entweder durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Nitrotoluols mittelst Natriumamalgam erreichen, oder besser durch Kochen mit alkoholischem Kali, da man hierbei reines Azotoluol, nicht wie bei der ersteren Methode ein Gemisch desselben mit Hydrazotoluol erhält. Das Metanitrotoluol wurde mit dem gleichen Gewicht Kali in etwa 8—10 Theilen Alkohol gelöst, die Lösung so lange gekocht, bis die zuerst dunkelrothe Farbe in braun übergegangen war, alsdann der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und endlich bei gewechselter Vorlage der Rückstand mit freier Flamme übergetrieben. Das Azotoluol geht hierbei als rothes Oel über, das, mit

[1]) Melms, diese Berichte 8, 549; Petriew, diese Berichte 6, 558.
[2]) Annalen der Chemie 155, 23; 156, 83.
[3]) Ebendaselbst 172, 177.

verdünnter Salzsäure von anhaftendem Toluidin befreit, als fester Körper zurückbleibt.

Das Metaazotoluol krystallisirt in grossen, rothen Tafeln, die bei 51° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Aether zerfliesslich. Die volum. Stickstoffbestimmung wurde mit aus Aether umkrystallisirter Substanz ausgeführt und ergab N 13.19 pCt. und 13.50 pCt., berechnet 13.33 pCt.

Metahydrazotoluol $C_7H_7NH \cdots HNC_7H_7$. Um das Hydrazotoluol zu erhalten, wurde die Azoverbindung in alkoholischem Ammoniak gelöst, und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Filtration von dem beim Kochen ausgeschiedenen Schwefel krystallisirt aus der eingeengten Flüssigkeit das Hydrazotoluol aus. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Luft, durch die sie sich schnell in den Azokörper zurückverwandelt. Aus diesem Grunde zeigte sie keinen constanten Schmelzpunkt.

Schwefelsaures Tolidin $\left(\begin{matrix} C_7H_6 . NH_2 \\ \vdots \\ C_7H_6 . NH_2 \end{matrix}\right) H_2SO_4$. Das Metahydrazotoluol wurde in verdünntem Alkohol gelöst und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Hierbei scheidet sich langsam das schwefelsaure Tolidin in schönen, atlasglänzenden Blättchen aus, die auf ein Filter gebracht, erst mit Alkohol, dann mit wenig Wasser gewaschen werden. Das schwefelsaure Tolidin ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Die Analyse ergab

	Berechnet	Gefunden
C	54.15 pCt.	54.20 pCt.
H	6.10 -	5.81 -
H_2SO_4	31.30 -	30.97 -

Tolidin $\begin{matrix} C_7H_6 . NH_2 \\ \vdots \\ C_7H_6 . NH_2 \end{matrix}$. Das schwefelsaure Salz scheidet, in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt, die Base in kleinen Oeltröpfchen ab, die erst in der Flüssigkeit fein suspendirt sind, dann aber zusammenbacken und sich absetzen. Aus Aether abgedunstet erhält man das Tolidin als einen breiigen Körper, der in der Kälte erstarrt, und dessen Schmelzpunkt sehr niedrig liegt. Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet das Tolidin Salze, die jedoch nicht so schön wie das der Schwefelsäure sind. Eisenchlorid ruft eine blaue Farbenreaction hervor. Demnach zeigen die drei isomeren Hydrazotoluole die Tolidinumlagerung in gleicher Weise.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

425. E. Ador u. A. Rilliet: Ueber Kohlenwasserstoffe, erhalten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlormethyl und Benzol.

(Eingegangen am 12. August.)

I. Xylole.

Der Güte der HH. Friedel u. Crafts verdanken wir einige Präparate der Einwirkung von Chloraluminium auf Toluol und Chlormethyl und haben wir mit dem Studium der Platzbestimmung jeder neu eintretenden Methylgruppe in den Benzolkern begonnen. Nach den Angaben von Friedel u. Crafts werden diese Kohlenwasserstoffe auf folgende Weise erhalten.

Man leitet während ungefähr 48 Stunden einen durch Schwefelsäure getrockneten Strom von Chlormethyl in zwei langhalsige, 500 bis 600 g Toluol nebst 15 — 20 pCt. Chloraluminium enthaltende Kolben, deren Temperatur durch ein Wasserbad auf 75—80° gehalten wird. Die austretenden Gase leitet man so ab, dass sie genöthigt sind, eine Quecksilbersäule von 5—6 cm zu überwinden. Wenn das Chloraluminium gut ist und alles seinen gehörigen Verlauf nimmt, entweicht selbst bei raschem Strom kein Chlormethyl, sondern reines Salzsäuregas. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche man durch fractionirte Destillation trennt.

Durch mehrmaliges Rectificiren der zwischen 130—145° siedenden Portionen erhielten wir zwei Antheile bei 134—138° und 138—141° (Barometer 730 mm), deren Analyse folgende Resultate ergab:

	134—138°	138—142°		berechn. für Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$
C	88.97 pCt.	88.33	88.91 pCt.	90.57 pCt.
H	9.95 -	9.74	9.81 -	9.43 -

Nachdem wir zur vollständigen Reinigung beide Portionen am aufsteigenden Kühler mit metallischem Natrium während einiger Stunden gekocht hatten, gingen sie zwischen 135—140° über und eine Analyse der ursprünglich zwischen 138—141 übergehenden Portion ergab folgende Werthe:

0.1981 g Substanz lieferten an

$$CO_2 = 0.6596\ g \text{ und } H_2O = 0.1697\ g$$

oder

		berechn. für Xylol
C	90.8 pCt.	90.57 pCt.
H	9.5 -	9.43 -

Es scheint demnach, dass die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe in geringer Menge einen sauerstoffhaltigen Körper enthielten, der durch das metallische Natrium zerstört worden, denn die analysirten Portionen waren absolut trocken und frei von Chlor.

Um die relative Stellung der Methylgruppen im Molekül zu bestimmen, wurden 30 g des zwischen 138—141° siedenden Xyloles mit

verdünnter Salpetersäure (1 Gewth. Kohlenwasserstoff, 1 Gewth. Salpetersäure vom sp. Gew. 1.4 und 6 Vol. Wasser) am aufsteigenden Kühler während 36 Stunden gekocht und das überschüssige Xylol — dessen Menge noch 28 g betrug — mittelst Wasserdampf abdestillirt. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, wie auch das Destillat nach Abhebung des Xyloles, wurden mit Aether ausgezogen und nach Verflüchtigung desselben das zurückbleibende Säuregemisch zur Entfernung von Nitroprodukten mit Zinn und Salzsäure behandelt und hierauf wieder mit Wasserdampf destillirt.

Es gingen so 1.2 g einer gegen 105° schmelzenden Säure über, welche mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach folgender Gleichung oxydirt wurde:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2H_2O + C_6H_4(COOK)_2.$$

Nach beendigter Reaction wurde filtrirt und durch Ansäuern des Filtrates erhielten wir einen ziemlich voluminösen Niederschlag feiner Nadeln. Die Phtalsäure, wenn sich solche gebildet[1]), müsste sich in der Lösung befinden. Diese wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Aether ausgezogen. Die kleine Menge der nach Verflüchtigung des letzteren zurückbleibenden Säure schmolz über 290° und sublimirte. Das neutrale Ammoniumsalz gab mit Chlorbarium eine leichte Trübung, wahrscheinlich von einer Spur Terephtalsäure herrührend. Es war also keine Phtalsäure vorhanden. Wir suchten sie hierauf in dem Niederschlag. Nach dem Kochen mit Baryt und Einleiten von Kohlensäure wurde wieder zum Kochen erhitzt. In dem kalt filtrirten Niederschlage sollten nun vorhanden sein: Bariumphtalat, Bariumterephtalat und Bariumcarbonat. Durch Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure und Ausziehen mittelst Aether erhielten wir eine Säure, welche wenig löslich in warmem Wasser, ohne zu schmelzen sublimirte. Es war also Terephtalsäure ohne eine Beimengung von Phtalsäure.

In der von den auf dem Filter bleibenden Barytsalzen filtrirten Lösung war die Isophtalsäure zu suchen. Sie wurde eingedampft und die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0.2200 g Subst. lieferten $BaSO_4$ = 0.1437 oder Ba = 38.40 pCt.; berechnet für $C_6H_4(COO)_2Ba + 3aq$; Ba = 38.59 pCt.

---

17 g des zwischen 135—138° siedenden Xyloles wurden mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Nach Abdestilliren des überschüssigen Xyloles und der einbasischen Säuren mittelst Wasserdampf wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen und in das Baryt-

[1]) Jacobsen, diese Berichte X, 1013.

salz verwandelt. Wir erhielten so zwei Salze, ein lösliches und ein unlösliches.

Das erstere ergab:

0.2784 g Subst. lieferten $BaSO_4$ 0.1845 oder Ba = 38.96 pCt.; berechnet für isophtalsaure Barium 38.59 pCt.

Dieses in das Kalksalz verwandelt, ergab:

0.2238 g Subst., bei 160° getrocknet, verloren 0.0352 g aq. oder 15.7 pCt. und lieferten $CaSO_4$ = 0.1225 g oder Ca = 19.10 pCt.; berechnet für $C_6H_4(COO)_2Ca + 2aq$; Ca = 19.60 pCt.; 2aq = 15 pCt.

Die aus den Salzen isolirte Säure ist löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln, die über 300° schmelzen und sublimiren, es ist demnach Isophtalsäure.

Das unlösliche Barytsalz ergab ohne Gewichtsverlust beim Trocknen auf 160°.

0.2322 g Subst. lieferten $BaSO_4$ 0.1808 oder 45.78 pCt. Ba; berechnet für $C_6H_4(COO)_2$ Ba; Ba = 45.51 pCt.

Die freie Säure sublimirt ohne zu schmelzen, ist in heissem Wasser wie in Aether wenig löslich, ist demnach Terephtalsäure. Ihre Menge ist im Verhältniss zur Isophtalsäure gering und wir schätzen die Menge des Paraxyloles im Gemisch mit Isoxylol höchstens zu 5 pCt., um so mehr, als ja bekanntlich das Paraxylol leichter oxydirbar ist, als Isoxylol.

Wir haben endlich einen letzten Weg eingeschlagen, um auf andere Weise zu prüfen, ob in den durch Einwirkung von Chloraluminium auf Chlormethyl und Benzol erhaltenen Xylol kein Orthoxylol enthalten sei. Nach Jacobsen [1]) lösen sich bekanntlich Ortho- und Isoxylol ziemlich leicht in concentrirter, Paraxylol dagegen in rauchender Schwefelsäure. Wir behandelten demnach die synthetischen Xylole auf dem Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure; es löste sich fast Alles. Das Ungelöste wurde von rauchender Schwefelsäure aufgenommen, aber die Menge war eine zu minime, als dass wir die Bildung der für die Paraxylolsulfosäure so charakteristischen Krystalle hätten beobachten können und es ist dies eine weitere Bestätigung der bereits angeführten Thatsache, dass das Paraxylol sich in ganz geringer Menge vorfindet.

Die in gewöhnlicher Schwefelsäure gelöste Parthie wurde in das Natriumsalz übergeführt; da wir indess keine für das Orthoxylol charakteristischen Krystalle des orthoxylolsulfosauren Salzes erhalten konnten, verwandelten wir die ganze Menge in die Chloride und mittelst Zinkstaub in die Sulfinsäure und endlich diese durch Behandlung mit einer Lösung von Soda in das Natriumsalz; aber auch hier konnten wir keine charakteristischen Krystalle erhalten.

---

[1]) Diese Berichte X, 1009.

Diese Untersuchung zeigt demnach, dass die synthetischen Xylole sehr wenig Orthoxylol enthalten, dass aber durch Einwirkung von Chloraluminium auf Chlormethyl und Benzol man fast ausschliesslich Isoxylol, gemischt mit wenig Paraxylol erhält.

Genf, im Juli.

---

426. W. Zorn: Ueber Diazoverbindungen der Fettsäurereihe. I. Mittheilung.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich erwähnt, dass Nitrosylsilber $AgNO$[2]) mit Leichtigkeit auf organische Halogenverbindungen reagirt und habe ich zunächst die Einwirkung desselben auf Jodäthyl einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

Nitrosylsilber wirkt auf Jodäthyl mit solcher Heftigkeit ein, dass selbst bei Anwendung geringer Mengen der unverdünnten Substanzen stets Verpuffung eintritt. Man ist daher genöthigt, zu verdünnen und zwar am besten beide Reagentien, das Jodid mit absolutem Aether, das Silbersalz mit Sand, letzteres um das lästige Zusammenbacken des sich bildenden Jodsilbers zu verhindern. Zweckmässig wendet man nicht grössere Mengen als je 5 g von jeder Substanz an, bei welchem Verhältniss das Silbersalz sich in geringem Ueberschusse befindet. Nach mehrstündigem Stehen unter Kühlung ist die Reaction vollendet und in der ätherischen Lösung kein Jod mehr nachweisbar. Den bei der Reaction entstandenen Körper erhält man durch Verdunsten der ätherischen Lösung (am besten durch einen Strom trockener CO_2) als eine farblose, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem, haftendem, nicht unangenehmen ätherischen Geruch und vollkommen neutraler Reaction; sie löst sich weder in Salzsäure noch Natronlauge. Zur Reinigung wird das Oel mit Wasser gewaschen und rasch mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet.

So behandelt ist die Substanz vollkommen rein; sie muss aber in diesem Zustande mit grosser Vorsicht behandelt werden, da ihre explosiven Eigenschaften denen des Chlorstickstoffs nur wenig nachstehen.

Sie explodirt mit der grössten Heftigkeit sowohl durch geringe Temperaturerhöhung (so in einem Falle bei 45°), wie durch Schlag und noch weit geringere mechanische Erschütterung (beispielsweise durch das Umkippen eines 3 cm hohen Analysenfläschchens). Quantitäten von weniger als einem halben Milligramm, in Capillaren aufge-

---

[1]) Diese Berichte X, 1506.

[2]) Ibid. sowie van der Plaats, diese Berichte X, 1507.

sogen, detoniren durch Erhitzen oder durch Schlag noch mit starkem Knall. Spontane Explosionen bei gewöhnlicher Temperatur habe ich jedoch bis jetzt noch nicht beobachtet, doch halte ich solche durchaus nicht für unmöglich.

Da eine Analyse des Körpers auf gewöhnlichem Wege unausführbar erschien, so wurde die Verbrennung in der Weise bewerkstelligt, dass die Substanz ausserhalb des Verbrennungsrohres aus einem ⊢-förmigen, eine kleine Waschflasche vorstellenden Glasapparat, welcher vor und nach der Verbrennung gewogen wurde, durch einen Luft-, Stickstoff- oder Kohlensäurestrom durch Verdunstung in das Verbrennungsrohr hineingetrieben wurde. Bei den Stickstoffbestimmungen ist ausserdem durch mehrere T-Röhren mit Quetschhähnen ein rasches und verlustloses Ein- und Ausschalten des Apparates zu ermöglichen, was ohne Schwierigkeit geschehen kann.

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5NO
C	40.9 pCt.[1])	40.7 pCt.
H	8.4 -	8.4 -
N	24.1 -	23.7 -

Der Körper hat also in der That die erwartete empirische Zusammensetzung C_2H_5NO und ist demnach nach der Gleichung entstanden: $C_2H_5J + AgNO = AgJ + C_2H_5NO$.

Das chemische Verhalten desselben machte mir jedoch sehr bald eine so einfache Formel unwahrscheinlich und war daher eine Bestimmung des Molekulargewichts durch die Dampfdichte erforderlich.

Auch bei der Dampfdichtebestimmung hat man manche Schwierigkeiten zu überwinden, weil der Körper schwer flüchtig ist (seine Tension ist bei 15° 8 mm, Wasser bei derselben Temperatur 12.7 mm) und wie schon oben erwähnt höhere Temperaturen nicht verträgt. Man muss daher die Bestimmungen mit wenig Substanz, grossem Vacuum und bei niederer Temperatur ausführen.

Gefunden wurde nach der verbesserten Hofmann'schen Methode:

Im Schwefelkohlenstoffdampf (47°) D = 4.14.

Im Essigsäuremethylätherdampf (55°) D = 3.94.

Bei Anwendung dieser Temperaturen war das Volum des Dampfes nach der Operation und dem Erkalten genau das gleiche wie vor derselben. Zersetzung hat demnach keine stattgefunden.

Im Chloroformdampf (61°) dagegen war Zersetzung deutlich zu beobachten; das Volum blieb nicht constant und war nach der Operation erheblich grösser als vor derselben. Trotzdem wurde noch D = 3.06 gefunden.

[1]) Mittel aus 4 Analysen, je 2 mit Luft resp. Stickstoff. Bei den Verbrennungen mit Hülfe eines Stickstoffstromes fallen die Kohlenstoffbildungen stets etwas zu niedrig aus; wohl in Folge nicht ganz vollständiger Verbrennung, dagegen findet man bei Anwendung eines Luftstromes den Kohlenstoffgehalt stets etwas zu hoch, wegen, wie leicht zu beobachten, bei der ungewöhnlich langen Dauer der Verbrennung nicht ausreichender Wirksamkeit der vorgelegten Kupferspiralen.

Diese Zahlen beweisen, dass das Molekulargewicht der Substanz genau das Doppelte der empirischen Formel ist.

Gefunden	Berechnet für C_2H_5NO	Berechnet für $2(C_2H_5NO)$
D = 4.14; 3.94	D = 2.04	D = 4.08

Ueber die durch dieses Resultat der Aufklärung bedürftig gewordene Bindungsverhältnisse des Stickstoffs musste in erster Linie die Reduction der Verbindung Aufschluss geben.

Bei der Reduction der Substanz mit Zinn und Salzsäure, mit Zinn und Eisessig sowie mit Natriumamalgam erhält man selbst bei Anwendung erheblicher Mengen Substanz nur höchst unbedeutende, fast unwägbare Spuren von Aminsalzen, dagegen war reichliche Entwickelung eines Gases bemerkbar. Dieses (bei der Reduction mit Zinn und Eisessig, welches Gemisch bei niederer Temperatur kein Wasserstoff entwickelt) aufgefangen, erwies sich als reiner Stickstoff; in den Flüssigkeiten konnte ausser einer äusserst minimalen Spur Ammoniak nur Alkohol, und zwar dieser mit Leichtigkeit, nachgewiesen werden. Die Zersetzung erfolgt also offenbar nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2 = N_2 + 2C_2H_5OH.$$

Es beweist diese Art der Zersetzung, dass die Verbindung unmöglich eine Nitrosoverbindung sein kann; eine solche hätte bei der Reduction unbedingt ein Amin, am wahrscheinlichsten Aethylamin, liefern müssen. Auch von einem hier in Betracht kommen könnenden Ester der untersalpetrigen Säure, die in diesem Falle als zweibasich hätte angenommen werden müssen, hätte man bei der Reduction ein Amin, und zwar Ammoniak oder Hydroxylamin erhalten müssen.

Um die durch dieses Resultat hervorgerufenen Zweifel an der Esternatur des Körpers weiter zu rechtfertigen, wurde dessen Verhalten gegen Alkalien sowie gegen Wasser genauer untersucht.

Gegen wässerige Kalilauge erweist sich die Substanz als völlig indifferent; man kann dieselbe Tage lang damit in Berührung lassen, ohne eine stärkere Zersetzung als mit Wasser allein (siehe weiter unten) zu beobachten. In der Kalilauge konnte dann auch nicht die geringste Spur des so äusserst leicht und scharf erkennbaren Hyponitrits nachgewiesen werden. Ebenso verhält sich alkoholische Kalilauge bei der Digestion mit dem Körper in der Kälte oder Wärme. Es bildet sich keine Spur Hyponitrit.

Der Körper ist also auch kein Ester der untersalpetrigen Säure; ein solcher müsste sich verseifen lassen und hierbei untersalpetrigsaures Salz liefern.

Bemerkenswerth ist ferner die Zersetzung, welche der Körper durch Wasser erleidet.

Durch Wasser wird derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl langsam, unter Gasentwickelung angegriffen; sehr rasch aber erfolgt die Zersetzung bei 40° und wird bei höherer Temperatur noch lebhafter.

Das hierbei entwickelte Gas erwies sich als reiner Stickstoff und versuchte ich denselben auf diesem Wege quantitativ zu bestimmen.

Eine Reihe (zwölf) auf diese Weise ausgeführte Stickstoffbestimmungen ergaben jedoch stets schwankende Zahlen; im Maximum wurden 21 pCt. Stickstoff gefunden (Gesammtstickstoff der Verbindung ist 23.7 pCt.) Je nach der zur Zersetzung angewandten Erwärmung wurde eine mehr oder weniger erhebliche Gelbfärbung der Substanz beobachtet, welche, da die normalen Zersetzungsprodukte (siehe weiter unten) ungefärbt sind, eine geringfügige secundäre Zersetzung wahrscheinlich macht. Jedenfalls beweisen die auf diesem Wege erhaltenen Zahlen mit aller Sicherheit, dass, wenn auch die Zersetzung der Substanz mit Wasser sich zur genauen quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nicht eignet, dass doch nicht ein bestimmter Theil des in der Verbindung enthaltenen Stickstoffs bei dieser Zersetzung als solcher entweicht, sondern dass offenbar der gesammte Stickstoff frei wird, wenn eine geringfügige anderweitige Zersetzung vermieden werden kann.

In dem zu dieser Reaction verwendeten Wasser lässt sich keine Spur untersalpetriger Säure, wohl aber mit Leichtigkeit Aldehyd sowie Alkohol nachweisen. Ausser diesen normalen und in grosser Menge zu erhaltenden Zersetzungsprodukten, tritt je nach Umständen verschieden intensiv ein eigenthümlich brenzlicher Geruch auf. Wegen der äusserst geringen Mengen, in welchen der durch diesen Geruch angedeutete Körper entsteht, gelang es mir bisher nicht, denselben zu isoliren, doch scheint die Vermuthung, dass derselbe bei der oben erwähnten secundären Zersetzung entstanden ist, wohl gerechtfertigt.

Die Zersetzung der Verbindung durch Wasser erfolgt also nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2O = N_2 + CH_3COH + C_2H_5OH + H_2O.$$

Wie man sieht, muss bei dieser Zersetzung ebensoviel Wasser entstehen, als zu derselben gebraucht wurde, ein Fall analog z. B. der Entstehung von Anilinsalz bei der Bildung von Amidoazobenzol aus Diazoamidobenzol und Anilinsalz.

Dass Wasser zu dieser Zersetzung überhaupt nothwendig ist, beweist der Umstand, dass die reine trockene Substanz für sich viel höhere Temperaturen ohne Zersetzung ertragen kann als in Berührung mit Wasser und für die Annahme der Regenerirung des Wassers spricht das rasche Fortschreiten der Zersetzung der feuchten Substanz.

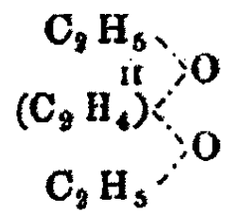
Wie aus den genannten Reactionen hervorgeht, kann der Körper weder eine Nitrosoverbindung noch ein Untersalpetrigsäureester sein. Vielmehr ist sein ganzes Verhalten vollkommen das einer Diazo-

verbindung. In der That lässt sich auch aus seiner empirischen Zusammensetzung und dem Molekulargewicht keine Formel einfacher ableiten als die folgende

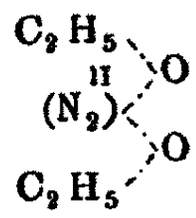
$$C_2H_5 \cdots O \cdots N \equiv N \cdots O \cdots C_2H_5.$$

Eine Diazoverbindung von dieser Zusammensetzung muss unbedingt bei der Reduction in Stickstoff und Alkohol, bei der Behandlung mit Wasser in Stickstoff, Alkohol und Aldehyd zerfallen, wie dies auch das Experiment zeigt.

Was die Benennung des Körpers betrifft, so dürfte der Name Diazoäthoxan wohl der Bezeichnendste sein. Man kann aber auch den Körper zu den mehrfachen Aethern in Beziehung bringen und ihn nach der dem Aether



analogen Schreibweise



Diazodiäther oder Diazoäther nennen.

Wie man sieht, hat die Formel der Verbindung, weil symmetrisch, grosse Aehnlichkeit mit der einer (nicht substituirten) Azoverbindung. Da aber der Körper auch nicht im entferntesten in seinen Eigenschaften einer solchen gleicht, bleibt eine derartige Beziehung gänzlich ausgeschlossen, doch folgt aus dieser äusseren Aehnlichkeit der Formel einer Diazoverbindung mit der einer Azoverbindung, dass die Annahme [1]), die Diazoverbindungen verhielten sich zu den Azoverbindungen wie die Ester zu den Aethern, nicht mehr haltbar ist.

Theoretische Betrachtungen über diesen Gegenstand einstweilen verschiebend, behalte ich mir die weitere Untersuchung des, wie vorläufige Versuche ergeben haben, sehr reactionsfähigen Diazoäthoxans und seiner zum Theil schon dargestellten Homologen vor.

Zürich, den 9. Aug. 1878.

---

427. Paul Jannasch und Chr. Rump: Die Auffindung des Vanillins in der Siam-Benzoë.

(Eingegangen am 17. August.)

Das im Nachstehenden beschriebene unreine Vanillin ist von Hrn. Rump in Hannover aus Siam-Benzoë gewonnen worden. Hr. Rump, der das Vanillin in der Siam-Benzoë zuerst entdeckte, verfuhr zur

[1]) Vergl. Kékulé, Lehrb. d. Ch. 2, 742.

Darstellung derselben, wie folgt [1]). Das höchst fein vertheilte, abgesiebte Benzoëharz wurde zunächst innig mit Kalkhydrat gemischt (2 Th. Benzoë auf 1 Th. Kalkhydrat), in einem eisernen Kessel oder Mörser mit Wasser zu einem zarten Brei verrieben, mit der zehn- bis zwölffachen Menge siedendem Wasser unter fortwährendem Umrühren verdünnt und anhaltend ausgekocht. Hat man schliesslich diese Abkochung des Harzes mit Kalk in bekannter Weise auf Benzoësäure verarbeitet, und schüttelt nun die sauren von der Benzoësäure abfiltrirten Laugen wiederholt mit Aether aus, dann erhält man beim Verdunsten des Aethers das noch stark verunreinigte Vanillin. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Verbindung besass die folgenden bemerkenswerthen Eigenschaften. Sie erwiess sich als ungemein löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, und etwas weniger löslich in kaltem Benzol. Aus allen diesen Lösungsmitteln konnte man dieselbe in wohlausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten. Kaltes Wasser nahm geringe, heisses Wasser reichliche Mengen der Verbindung auf. Sie krystallisirte aus Wasser in derben, langen, sich an der Luft etwas gelblich färbenden Nadeln [2]). Der Schmelzpunkt der Verbindung lag genau bei 81°; sie konnte zwischen Uhrschälchen sublimirt werden, wobei das Sublimat schmolz und beim Erkalten grossstrahlig krystallinisch erstarrte. Unter Wasser geschmolzen, oder aus heisser wässriger Lösung in öligen Tropfen niedergeschlagen, erstarrte die Verbindung häufig erst nach langer Zeit. Die wässrige Lösung röthete Lackmuspapier lebhaft und trieb aus Carbonaten in der Kälte Kohlensäure aus unter Bildung von salzartigen Verbindungen. Die leicht löslichen Alkalisalze besassen eine sehr charakteristische, goldgelbe Farbe; das Natriumsalz z. B. bildete lange, lebhaft seideglänzende, orangefarbene Nadeln. Diese Gelbfärbung trat schon bei Auflösung der kleinsten Menge unserer Verbindung deutlich genug hervor. Die Alkalisalze wurden an der Luft braun und verharzten, auch die Barium- und Calciumsalzlösung setzte beim Eindampfen humusartige Massen ab. Die verdünnte wässrige Lösung der Verbindung färbte sich auf Zusatz von neutralem Eisenchlorid je nach dem Grade ihrer Concentration schmutzig dunkelgrün oder violett (ähnlich der Phenolreaction); die heiss bereiteten, gesättigteren Auflösungen aber lieferten mit Eisenchlorid gleichzeitig Niederschläge, die erst beim Aufkochen der Flüssigkeit reichlicher fielen und darnach schmutzig chocoladenbraun aussahen, während die Flüssigkeit

---

[1]) Cf. das Nähere in: Studien über die Benzoë. Von Chr. Rump, Hannover bei Fr. Culemann, 1878.

[2]) Die in der Kochhitze bereiteten wässrigen Lösungen übersättigen sich ungemein leicht und stehen nach dem Erkalten oft Tage lang ohne zu krystallisiren, und thut man deshalb immer gut, die Krystallisation alsdann durch hineingeworfene Kryställchen einzuleiten, oder die Auflösungen sehr kalt zu stellen.

fast rothgelb wurde. Mit Wasserdämpfen verflüchtigte sich unsere Verbindung nur in kleinen Mengen, und das betreffende Destillat nahm mit Eisenchlorid Phenolfärbung an. Blei- und Silberacetat wurden von der wässrigen Lösung des neuen Benzoëbestandtheiles gefällt. Diese Niederschläge bräunten sich an der Luft. Besonders auffällig war der angenehme Vanillegeruch der in Rede stehenden Krystalle; auch ihr Geschmack erinnerte unverkennbar an den der natürlichen Vanille. — Der auch nach dem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln unveränderlich bei 81° bleibende Schmelzpunkt des vorliegenden Körpers, sein homogenes Aussehen, die charakteristische Gelbfärbung mit Alkalien und ferner die Beobachtung, dass bei seiner Behandlung mit Natronlauge, oder mit Chromsäure (1 g der Verbindung auf 5 g Kaliumpyrochromat und 15 g mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure) das Auftreten von Benzoësäure beobachtet werden konnte, liessen uns anfangs vermuthen, eine zwar mit dem Vanillin sehr verwandte, aber damit keineswegs identische Verbindung unter Händen zu haben. Allein die bei zahlreichen Verbrennungen unserer Präparate auftretenden Schwankungen in ihrem Kohlenstoffgehalt veranlassten den Einen von uns (J.), die neue Verbindung noch für verunreinigt zu halten. Sie wurde daher einer weiteren Reinigung unterworfen. Zu diesem Zweck wurde zunächst das gesammte nach dem anfangs beschriebenen Verfahren erhaltene Material in Aether gelöst und die Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium ausgeschüttelt, die entstandene wässrige Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, alle freigewordene schweflige Säure durch Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben und die restirende Lösung wieder mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des von der wässrigen Lösung getrennten Aethers blieb eine Krystallmasse zurück, die wir aus Wasser umkrystallisirten. Die so gereinigten Krystalle zeigten mit Alkalihydroxyden, oder Ammonhydroxyd bereits so gut wie keine Gelbfärbung mehr; sie schmolzen constant bei 81°. Die von ihnen ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Werthe:

I. 0.2848 g angewandte Substanz lieferten 0.6552 CO_2 = 0.17869 C und 0.1345 H_2O = 0.01494 H, entsprechend: 62.74 pCt. C und 5.24 pCt. H;

II. 0.2751 g gaben 0.6387 CO_2 = 0.17419 C und 0.1354 H_2O = 0.01504 H, entsprechend = 63.31 pCt. und 5.46 pCt. H;

III. 0.3088 g gaben 0.7094 CO_2 = 0.19347 C und 0.1561 H_2O = 0.01734 H, entsprechend 62.65 pCt. C und 5.61 pCt. H.

Vanillin = 63.15 pCt. C und 5.26 pCt. H.

Da sich diese Krystalle in ihrem Verhalten gegen Alkalien und gegen Chromsäure, wie weiter unten noch ausgeführt werden wird, nicht mehr vom Vanillin unterschieden und dessen procentische Zo-

sammensetzung zeigten, so war hiermit die Darstellung des Vanillins aus Siam-Benzoë nachgewiesen. Schliesslich gelang es uns noch, ein für die Reinigung des Vanillins sehr geeignetes Lösungsmittel in dem unter 90° siedenden Theil des Petroleums (aus sogenanntem käuflichem Petroleumäther abdestillirt) zu finden. Vanillin ist in diesem Gemisch von Kohlenwasserstoffen in der Kälte so gut wie unlöslich, dagegen reichlich löslich in der Kochhitze, daher krystallisirt es daraus beim Kälterwerden der Lösung sehr schnell in langen, sternförmig gelagerten Nadeln. Lässt man eine solche Lösung in einem in kochend heissem Wasser stehenden Gefäss erkalten, so erhält man oft prachtvolle Gruppen von langen, stark lichtbrechenden, scharf begrenzten Prismen von erheblicher Dicke; mitunter findet man einzelne Partieen derberer Nadeln von kleineren Individuen wie mit Krystallwolle umhüllt vor. Dies ausgezeichnete Verfahren machte das lästige, oft zu wiederholende Umkrystallisiren unseres Vanillins aus anderen Lösungsmitteln überflüssig. — Die Verbrennung unseres aus Petroleum krystallisirten Vanillins ergab die folgenden Zahlenwerthe:

0.2700 g lieferten 0.6207 CO_2 = 0.16928 C und 0.1281 H_2O = 0.01423 H, entsprechend 62.69 pCt. und 5.27 pCt. H.

Von ganz besonderer Bedeutung war, dass diese aus Petroleumlösung erhaltenen Krystalle beim anhaltenden Kochen an Alkali keine Spur von Benzoësäure abgaben; die Verbindung blieb hierbei fast unverändert. Mit Chromsäure behandelt, verbrannten dieselben theilweise unter Aufbrausen und Bildung von braunen, harzartigen Flocken; aber auch hier entsand keine Benzoësäure. Versuche mit reinem Vanillin anderen Ursprungs ergaben für dasselbe ein gleiches Verhalten. Wir machen endlich noch darauf aufmerksam, dass 30 g des scheinbar reinen, nach dem im Anfang dieser Untersuchung angeführten Verfahren dargestellten Vanillins, welches durchschnittlich bei 76—81° schmolz, in Aether gelöst und aus diesem mit Natriumsulfit ausgeschüttelt, an den Aether nicht unbeträchtliche Mengen einer krystallisirten, vom Vanillin verschiedenen Substanz zurückliessen, während nur knapp 15g Vanillin in die Natriumsulfitlösung übergingen. Die im Aether verbleibende Masse scheint wohl zum grösseren Theile aus Benzoësäure zu bestehen; ausserdem enthält sie die mit Alkali sich gelb färbende Verbindung. Eine weitere Untersuchung der letzteren behalten wir uns noch vor.

Göttingen, im August 1878.

428. R. Finkener: Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Phosphorsäure und Molybdänsäure lassen sich in verschiedenen Verhältnissen zu Säuren verbinden. Die an Molybdänsäure reichste bildet mit Ammon den auf die bekannte Weise entstehenden gelben Niederschlag, und ist durch Zersetzen desselben mit Königswasser von Debray dargestellt, aber nicht richtig analysirt worden. Man erhält sie durch Zusammenbringen von Phosphorsäurehydrat und Molybdänsäurehydrat in wässeriger Lösung. Nach dem Concentriren derselben durch Eindampfen scheidet sich beim Erkalten die fragliche Säure in gelben, einfach brechenden, an der Luft verwitternden Octaedern aus. Dieselben enthalten auf $1\,P_2O_5 : 24\,MoO_3$ und $61\,H_2O$. Beim Erhitzen bis 140° verlieren die Krystalle $58\,H_2O$, bei allmälig erhöhter Temperatur auch die übrigen $3\,H_2O$, aber in mehr als 3 Absätzen. Schwaches Glühen führt die bis dahin gelbe Farbe des Rückstandes, ohne dass ein weiterer Gewichtsverlust eintritt, in eine grau-grünliche über. Beim Zersetzen dieser Masse durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali tritt kein Wasser auf.

Aus einer concentrirten Lösung der Säure scheiden sich nach reichlichem Zusatz von Salpetersäure doppelt brechende Krystalle aus, die auf $1\,P_2O_5$ ebenfalls $24\,MoO_3$, aber nur etwa $32\,H_2O$ enthalten.

Die Säure bildet verschiedene, leicht lösliche Natronsalze, die in einfach brechenden Octaedern krystallisiren. Dieselben sind gelb, verwittern an der Luft und enthalten auf $1\,P_2O_5 : 24\,MoO_3$, $(3-x)\,Na_2O$ und $(58+x)\,H_2O$. Bei allmälig gesteigerter Temperatur verlieren sie nach und nach sämmtliches Wasser. Die durch Natronbestimmungen bis jetzt ermittelten Werthe für x sprechen gegen die Annahme, dass die Säure dreibasisch ist.

Die verschiedenen mehr oder weniger sauren Salze, welche die Säure mit Kali, Ammon etc. bildet, erhält man als Niederschläge, welche in Salpetersäure in verschiedenem Grade schwer löslich sind, am schwersten wohl die Thalliumoxydsalze. Da speciell über die Zusammensetzung der Ammon- und Kalisalze einander widersprechende Angaben existiren, so habe ich derartige Niederschläge in Lösungen abgeschieden, die wechselnde Mengen von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammon und Salpetersäure enthielten. Die Niederschläge, mögen sie nun deutlich krystallinisch sein, so dass sich unter dem Mikroskop einzelne Krystalle erkennen lassen, oder so fein, dass sie amorph erscheinen, enthalten immer auf $1\,P_2O_5 : 24\,MoO_3$. Sie variiren nur, und zwar in weiten Grenzen, im Gehalt an Ammon und Wasser. Auch eine Fällung bei erhöhter Temperatur änderte darin

Nichts, und ein Ersatz des Ammons in der Lösung durch Kali hatte auch nur den Ersatz des Ammons im Niederschlag durch Kali zur Folge.

Es existiren einige Natronsalze, welche auf 1 P_2O_5 : 18 MoO_3, (3 — x) Na_2O und (25 + x) H_2O enthalten. Dieselben sind gelb und leicht löslich. Die Lösung bleibt auf Zusatz von salpetersaurem Ammon klar, durch darauf folgendes Vermischen mit viel Salpetersäure scheidet sich ein gelber Niederschlag aus; aber auch dieser enthält auf 1 P_2O_5 : 24 MoO_3.

Die Analysen der einzelnen Substanzen lieferten für das Verhältniss von P_2O_5 zu MoO_3 Zahlen, die zwischen 23.68 und 24.04 liegen, und sind nach Methoden ausgeführt, welche vorher durch Anwendung auf Untersuchung von fein krystallisirtem Phosphorsalz, von molybdänsaurem Ammon und von Gemengen beider Salze geprüft waren.

Durch qualitative Versuche lässt sich leicht zeigen, dass Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure die Entstehung des gelben Niederschlags verhindern oder verzögern, und dass gelöste Molybdänsäure und Ammonsalze die Abscheidung desselben herbeiführen oder beschleunigen. Chlorwasserstoffsäure in der Lösung wirkt energischer als Salpetersäure, und salpetersaures Ammon mehr als Chlorammonium. Zu den folgenden Versuchen ist eine Molybdänsäurelösung benutzt, die im Liter 33 g MoO_3, 141 g N_2O_5 und 19.4 g NH_3 enthält.

Beim Fällen der Phosphorsäure muss die Menge der freien Salpetersäure immer grösser sein, als nothwendig ist, um zu verhindern, dass sich auch bei Abwesenheit von Phosphorsäure ein Niederschlag bildet, es kann aber zur Herbeiführung der Abscheidung eine erhebliche Menge von salpetersaurem Ammon in der Flüssigkeit aufgelöst werden. Die Krystalle, welche sich aus einer durch Vermischen von Salpetersäure und Ammoniak erhaltenen Lösung nach dem Concentriren ausscheiden, sind hinreichend rein. Ein Gemisch von 37 ccm Molybdänsäurelösung, 9 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4, 62 ccm Wasser und 40 g salpetersaurem Ammon, blieb 24 Stunden klar; aus einem zweiten gleichen Gemisch, dem 0.01 mg P_2O_5 zugesetzt waren, hatte sich nach 24 Stunden ein deutlicher Niederschlag abgesondert.

Liegt kein aussergewöhnlicher Fall vor, so wird die Phosphorsäure in weniger als 12 Stunden zum Zweck ihrer Bestimmung genügend ausgefällt, wenn man erstens der Lösung so viel Molybdänsäurelösung zusetzt, dass dieselbe das vierfache Volumen der Phosphorsäurelösung oder mehr einnimmt und höchstens bis zu zwei Drittel durch die vorhandene Phosphorsäure zersetzt wird, und wenn man zweitens in je 100 ccm des Gemisches 25 g salpetersaures Ammon auflöst.

Zum Auswaschen des Niederschlags eignet sich eine starke (20 pCt.) Lösung von salpetersaurem Ammon, die man zu Anfang mit etwa $\frac{1}{10}$ Volumen Salpetersäure vermischt, um sicher das Ausscheiden einer schwer löslichen, in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung zu verhindern. Diese bildet sich beim Vermischen der zum Fällen benutzten Molybdänsäurelösung mit einer grösseren Menge einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und enthält auf 9 MoO_3 : 1 Am_2O und 3 H_2O. Das Auswaschen ist beendet, wenn die ablaufende Lösung durch Ferrocyankalium nicht mehr sofort gefärbt wird.

Die Ueberführung des Niederschlags in eine hinreichend constant zusammengesetzte wägbare Verbindung lässt sich durch folgende Operationen erreichen. Nach Entfernung des grössten Theils des salpetersauren Ammons durch etwas Wasser spritzt man den Inhalt des Filters in einen gewogenen Porzellantiegel, löst das dem Papier Anhaftende in etwas warmem, verdünntem Ammoniak auf, concentrirt diese Lösung durch Eindampfen, setzt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, bringt diese Lösung schnell in den Porzellantiegel, entfernt die Flüssigkeit durch Abdampfen und darauf das salpetersaure Ammon durch gelindes Erhitzen über einer durch Drahtnetze abgekühlten Flamme. Die beendigte Verflüchtigung des salpetersauren Ammons lässt sich daran erkennen, dass ein frisch aufgelegtes Uhrglas nicht mehr beschlägt. Eine Zersetzung des phosphormolybdänsauren Ammons findet dabei, wenn eine unnöthig hohe Temperatur vermieden wird, nur in so weit statt, als das Krystallwasser ausgetrieben und ein Theil des basischen Wassers durch Ammon ersetzt wird. Der Rückstand ist hygroskopisch, und muss deshalb nach dem Erkalten über concentrirter Schwefelsäure im bedeckten Tiegel schnell gewogen werden. Nochmaliges Durchtränken desselben mit salpetersaurem Ammon u. s. w. ändert das Gewicht nur unbedeutend, etwa um 0.1 pCt. Ein so behandelter Niederschlag enthält auf 3 P_2O_5 : 72 MoO_3, $(9-x)$ Am_2O und x H_2O. Bei der Berechnung des Phosphorsäuregehalts kann $x = 1$ gesetzt werden, wenn die dafür gefundenen Werthe auch etwas kleiner als 1 sind. Der Niederschlag enthält unter dieser Voraussetzung 3.794 pCt. P_2O_5.

Bestimmt man die Menge des Niederschlags, welche aus einer Lösung mit einem bekannten Gehalt an Phosphorsäure resultirt, so findet man, dass dieselbe in geringem Maasse abnimmt mit steigendem procentischen Gehalt der Lösung an Phosphorsäure und Salpetersäure und mit abnehmendem procentischen Gehalt an Molybdänsäure. Diese Schwankungen sind indessen nicht grösser, als sie z. B. bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum vorkommen.

Wird die Phosphorsäure in einer durch Eindampfen concentrirten Lösung nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf die angegebene Weise bestimmt, so beträgt der Fehler bei einem

Gewicht des Niederschlags von 1 g höchstens 5 mg, bei einem Gewicht von 10 mg höchstens 2 mg.

Ist neben Phosphorsäure Arsensäure vorhanden, so geht letztere zum Theil in den Niederschlag ein; eine geringe Menge gelöster Kieselsäure ist ohne merklichen Einfluss, wenn man mit dem Filtriren nicht über 24 Stunden wartet. Einen Arsensäure enthaltenden Niederschlag löst man in überschüssigem Ammoniak, sättigt die Lösung vollständig mit reinem Schwefelwasserstoff, erhalten durch Zersetzen von Schwefelnatrium, erwärmt nach Zusatz von in Schwefelammonium gelöstem Schwefel, fällt mit Chlorwasserstoffsäure, dampft das Filtrat ein und fällt nochmals mit Molybdänsäurelösung. Schwefelwasserstoff, aus käuflichem Schwefeleisen entwickelt, enthält mehr oder weniger Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff. Gegenwart von Eisenchlorid scheint bei der Fällung nur so zu wirken, wie etwa die entsprechende Menge Chlorwasserstoffsäure. Der Gehalt des Niederschlags an Eisenoxyd ist nicht so beträchtlich, dass er einen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausübt.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen übergiesst man das gepulverte Material mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, erhitzt bis die Zersetzung vollendet ist, dampft die Lösung in einem Porzellantiegel bis zur Trockniss ab, glüht den Rückstand schwach, löst denselben in starker Chlorwasserstoffsäure auf und behandelt die filtrirte Lösung auf die angegebene Weise.

In den „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, April 1877“ ist in der Abhandlung „Preisgekrönte Lösung der Aufgabe über die Bestimmung des Phosphorgehalts in Eisenerzen, Roheisen und schmiedbarem Eisen, von O. Korschelt“ zur Bestimmung der Phosphorsäure das Verfahren angegeben, dieselbe aus Weinsteinsäure enthaltender Lösung bei erhöhter Temperatur als phosphormolybdänsaures Kali abzuscheiden und zu wägen. Wenn nun auch der Ersatz des Ammons durch Kali, so wie der Zusatz von Weinsteinsäure die Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure verzögert oder verhindert, so mag es doch möglich sein, bei Anwendung von Kalisalzen und Weinsteinsäure die Phosphorsäure richtig zu bestimmen, aber bei Befolgung der von O. Korschelt gegebenen Vorschrift findet man in einem Eisen, welches 0.1 pCt. Phosphor enthält, nicht einmal die Gegenwart desselben.

---

429. G. Lunge: Zur Darstellung von salpetriger Säure.

(Eingegangen am 21. August.)

Im Anschlusse an meine Mittheilung in diesen Berichten XI, 1229 habe ich festzustellen gesucht, unter welchen Bedingungen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure und Stärke sich vor-

zugsweise salpetrige Säure erhalten lässt. Auch bei diesen Versuchen habe ich die Gase in concentrirter reiner Schwefelsäure aufgefangen und in der erhaltenen Lösung einmal durch Chamäleon den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff, auf der anderen Seite durch das Nitrometer den gesammten in Form von Säuren anwesenden Stickstoff bestimmt. Ich gebe im Folgenden nur die Endresultate der Versuche, welche sämmtlich doppelt angestellt wurden und ohne Ausnahme sehr gut mit einander übereinstimmten. Die gleichzeitige Anwesenheit von Stickoxyd, welches bekanntlich in concentrirter Schwefelsäure fast ganz unlöslich ist, wurde als erwiesen angesehen, wenn ein, durch die concentrirte Schwefelsäure in zwei Vorlagen unabsorbirt durchgehendes, farbloses Gas beim Austritte an die Luft rothe Dämpfe gab.

I. Salpetersäure und arsenige Säure. Letztere wurde als gepulverte, glasige Säure angewendet, die Salpetersäure durch einen Tropftrichter allmälig eingegossen, die Reaction anfangs durch gelindes Erwärmen eingeleitet, dann durch Abkühlung in kaltem Wasser gemässigt. Die Vorlagen wurden zuerst mit Kohlensäure gefüllt. Die Volumgewichte verstehen sich sämmtlich für 25° C.

1) Salpetersäure von 1.20 V.-G. giebt fast nur NO; nur ganz wenig N_2O_3 nachzuweisen.

2) Salpetersäure von 1.25 V.-G. giebt sehr viel NO, und noch immer so wenig N_2O_3, dass man bei dieser Stärke noch nicht arbeiten kann.

3) Salpetersäure von 1.30 V.-G. giebt immer noch etwas NO, aber ganz vorwiegend N_2O_3, welches in Strömen entweicht und in welchem N_2O_4 durch die Analyse nicht nachzuweisen, also jedenfalls in höchst geringer Menge vorhanden ist.

4) Salpetersäure von 1.35 V.-G. verhält sich ganz ebenso, doch kommt jetzt fast gar kein NO mehr mit.

5) Salpetersäure von 1.40 V.-G. giebt (wie alle stärkeren) gar keine merklichen Mengen von NO, sondern ein Gemenge von 100 Mol. N_2O_3 auf 126 N_2O_4.

6) Säure von 1.45 V.-G. giebt 100 Mol. N_2O_3 auf 284 Mol. N_2O_4.

7) - - 1.50 - - 100 - - - 903 - -

Die zu den letzten Versuchen dienende Salpetersäure war durch gelindes Erwärmen und anhaltendes Durchleiten von Kohlensäure entraucht worden.

II. Salpetersäure und Stärke. Die Operation wurde ganz wie bei arseniger Säure ausgeführt.

1) Säure von 1.20 V.-G. hat so gut wie gar keine Einwirkung.

2) - - 1.33 - giebt neben ein wenig NO, eine Verbindung von genau der Zusammensetzung N_2O_3.

3) Säure von 1.40 V.-G. giebt auf 100 Mol. N_2O_3 25 Mol. N_2O_4.

4) - - 1.50 - - - 100 - - 60 - -

Es eignet sich also zur Entwickelung einer, von Untersalpetersäure jedenfalls fast vollständig freien, salpetrigen Säure nur eine Salpetersäure von 1.30 bis 1.35 V.-G., wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob man als reducirenden Körper Stärke oder arsenige Säure wählt; stärkere Salpetersäure giebt (vielleicht in Folge einer secundären Reaction der gebildeten salpetrigen Säure auf die Salpetersäure) um so viel mehr Untersalpetersäure, je stärker sie ist, jedoch in höherem Grade nur mit arseniger Säure.

Die Frage, ob das entstehende Gas wirklich N_2O_3 ist oder aus einer Mischung von NO und NO_2 (resp. N_2O_4) besteht, wird durch obige Versuche nur insofern direkt berührt, als man für den zweiten Fall die etwas unwahrscheinliche Annahme machen müsste, dass das Gemenge im Augenblicke, wo es mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, sofort und quantitativ in N_2O_3 übergeht, da ja sonst NO fortgehen und in der Säure ein Gemenge von salpetriger und Salpetersäure aufgefunden werden müsste. Allerdings haben mir direkte Versuche gezeigt, dass Stickoxyd, geleitet durch Schwefelsäure, welche vorher mit dem durch Erhitzen von salpetersaurem Blei entwickelten Gase gesättigt worden war, in ganz erheblichem Maasse absorbirt wurde, und Analysen der Säure vor und nach der Operation zeigten, dass die, vorher mit der Salpetersäure in fast gleichem Molecularverhältnisse stehende salpetrige Säure (was also N_2O_4 anzeigte), jetzt in grossem Uebergewichte vorhanden war; aber auch bei Durchleiten eines grossen Ueberschusses von Stickoxyd gelangte ich doch nur auf ein Verhältniss von 77 Mol. N_2O_3 zu 100 Mol. N_2O_4. Wenn also auch das Stickoxyd die Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung zu salpetriger Säure reducirt und mithin keine absolute Unmöglichkeit vorliegt, dass ganz genau Molekül für Molekül sich in dieser Weise umsetzt, es bleibt immerhin die Annahme höchst unwahrscheinlich, dass ein rein mechanisches Gemenge von 2NO und N_2O_4 beim Durchstreichen durch eine 10 mm hohe Schicht von Schwefelsäure gerade ganz genau $2N_2O_3$ ergeben solle. wie ich es bei Anwendung von Salpetersäure von 1.3 bis 1.35 stets gefunden habe. Zwar wird von Luck (Zeitschr. anal. Chemie VIII, 402) und Moser (Pogg. Ann. [2] II, 139) die Annahme der Spaltung von N_2O_3 in die beiden anderen Stickstoffoxyde darum vorgezogen, weil sie die Absorptionsspectren der salpetrigen und Untersalpetersäure identisch fanden, aber abgesehen davon, dass es keineswegs als unmöglich angesehen werden kann, dass zwei einander so nahe stehende Oxyde desselben Elementes in dem sichtbaren Spectrum dieselben Linien zeigen, scheint mir obiges Argument an dem Fehler zu leiden, dass man bis jetzt wohl kaum mit Sicherheit eine von Untersalpetersäure absolut freie salpetrige Säure, und umgekehrt, im dampfförmigen Zustande darstellen kann. Es scheint mir daher bis jetzt noch wahrscheinlicher, dass auch N_2O_3

im dampfförmigen Zustande bei einer die gewöhnliche Luftwärme nicht erheblich überschreitenden Temperatur beständig ist; jedoch beabsichtige ich diese Sache noch anderweitig zu untersuchen.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechn., Juli 1878.

---

430. R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf maleïnsaures und auf fumarsaures Silber.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. August.)

Die Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure ist trotz der zahlreichen in diesem Gebiete unternommenen Experimentaluntersuchungen immer noch eines der dunkelsten Probleme der organischen Chemie. Es liegt eben nicht in meiner Absicht auf die vorliegenden Versuchsresultate näher einzugehen und die hierauf basirten theoretischen Ansichten zu discutiren. Aber es scheint mir, dass eine befriedigende Lösung der Isomeriefrage der Fumar- und Maleïnsäure für die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie von fundamentaler Bedeutung werden könnte.

Vor Allem erschien mir ein vergleichendes Studium der nächsten Derivate der beiden Säuren nothwendig. Denn aus der Zusammenstellung der hierher gehörigen Körper ergiebt sich, dass bei der Maleïnsäure gerade die Derivate fehlen, die von der Fumarsäure bekannt sind.

Fumarsäure:	Maleïnsäure:
Chlorid,	fehlt,
fehlt,	Anhydrid,
Diäthyläther,	fehlt,
Imid,	fehlt.

Die Ausfüllung der hier vorhandenen Lücken, d. h. die Darstellung des Chlorides, Imides und des Diäthyläthers der Maleïnsäure einer- und des Anhydrides der Fumarsäure andrerseits ist von mir unternommen worden, da ich mir von diesen Versuchen neue, nicht unwichtige Aufschlüsse über die vorliegende Isomeriefrage verspreche. Ich will vorläufig meine bei einem Versuch der Darstellung der Diäthyläther beider Säuren gemachten Erfahrungen mittheilen.

Bei der auffallenden Verschiedenheit des Verhaltens der Silbersalze der beiden Säuren, bei dem glatten Verlauf der Reaction von Jodäthyl auf die Silbersalze organischer Säuren überhaupt, hielt ich es für zweckmässig nach dieser Reaction die betreffenden Diäthyläther zu gewinnen. Der Fumarsäurediäthyläther ist entweder aus Aepfelsäure oder aus Fumarylchlorid erhalten worden. Die letzte Literaturangabe über denselben rührt meines Wissens von Lauben-

heimer[1]) her, der den Siedepunkt 218° (corr.) angiebt. Bei der Zersetzung der Silbersalze von Fumar- und Maleïnsäure wendete ich als Verdünnungsmittel nur einen Ueberschuss von Jodäthyl an. In beiden Fällen erfolgte die Einwirkung unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwicklung schon bei längerer Berührung der Körper bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Vollendung der Reaction wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Auf diesem Wege erhielt ich aus fumarsaurem Silber denselben Diäthyläther wie aus maleïnsaurem Silber. Es stimmen bei beiden Präparaten genau überein der Geruch, der Siedepunkt 218.5° (Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf), das specifische Gewicht und die Verseifungsprodukte. Uebergiesst man nämlich die Aether mit einer Lösung der berechneten Menge von Kaliumhydroxyd in Alkohol, so erfolgt sofort unter Erwärmung die Abscheidung der betreffenden Kaliumsalze. Dieselben wurden mit absolutem Alkohol gewaschen, in etwas Wasser gelöst und mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure zersetzt. Es schied sich in beiden Fällen eine Säure ab, die alle Eigenschaften der Fumarsäure besass.

Es wird von mir untersucht werden, ob auch nach den anderen Darstellungsmethoden für neutrale Säureäther aus Maleïnsäure immer der sogenannte Fumarsäurediäthyläther entsteht, sowie ob nach anderen Verseifungsmethoden aus dem sogenannten Fumarsäurediäthyläther immer Fumarsäure erhalten wird. Das vorläufig gewonnene Resultat ist nämlich dadurch nicht ohne Interesse, dass es berechtigte Zweifel wachruft, ob wir in dem Fumarsäurediäthyläther thatsächlich einen Aether der Fumarsäure vor uns haben oder nicht. Wenn es sich nachweisen liesse, dass der seither als Fumarsäurediäthyläther angesehene Körper Maleïnsäurediäthyläther ist, so würden die aus der Dampfdichtebestimmung desselben von H. Hübner und G. Schreiber[2]) gezogenen Schlüsse in Betreff der Molekulargrösse der Fumarsäurederivate hinfällig.

Es handelt sich zunächst darum, festzustellen, bei welcher Reaction die Umwandlung des Scelettes der einen Säure in das Scelett der anderen Säure erfolgt; bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze oder bei der Verseifung der Aether mit alkoholischem Kali.

Ferner erscheint es mir wünschenswerth, aus den Aethyläthern der beiden Bibrombernsteinsäuren, von denen nur der Aethyläther der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure bekannt ist, durch Zersetzung mit Silberbenzoat oder -acetat die Benzoyl- resp. Acetylweinsäureäthyläther darzustellen, um zu ermitteln, ob man aus beiden Bibrombern-

[1]) Annal. 164, 294.
[2]) Gött. Nachrichten 1872, 329.

steinsäureäthern identische Weinsäurederivate erhält oder nicht. Die auf diesem Wege erhaltenen Körper sollen alsdann verglichen werden mit den direct aus Weinsäure bereiteten Aethern.

In welcher Weise sich die etwaigen Resultate zu Schlüssen über die Constitution der Fumar- und Maleïnsäure verwerthen lassen, werde ich erst discutiren, wenn ich die in dieser Mittheilung angedeuteten Versuche ausgeführt haben werde.

Bonn, den 8. August 1878.

431. C. Graebe: Ueber Alizarinblau.

(Eingegangen am 21. August.)

Im Anschluss an die Notiz[1]) über Alizarinblau, in der ich die Entdeckung und die Eigenschaften dieses neuen Farbstoffs besprach, theile ich im Folgenden die bisher zum Abschluss gekommenen analytischen Resultate mit.

Die Analysen des Alizarinblaus ergaben Zahlen, die am Besten der Formel $C_{17}H_9NO_4$ entsprechen; doch liessen dieselben immerhin auch die Annahme von $C_{14}H_7NO_3$ zu, da nur der Stickstoffgehalt erheblich verschieden ist und die für dieses Element gefundenen Werthe in der Mitte zwischen den für beide Formeln berechneten stehen. Es war deshalb wichtig zu versuchen, das Alizarinblau auf den demselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff oder wenigstens sauerstofffreien Körper zurückzuführen. Wie beim Alizarin ergab sich auch hierbei, dass das Erhitzen mit Zinkstaub der geeignete Weg ist, um die Muttersubstanz des Farbstoffs zu erhalten. Das Alizarinblau liefert eine Base von der Formel $C_{17}H_{11}N$, und es unterliegt daher keinem Zweifel, dass auch das erstere 17 Atome Kohlenstoff enthält und demselben die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ zukommt. Ob dieselbe vielleicht zu verdoppeln ist, lasse ich noch unentschieden, doch liegt vorläufig kein Grund dafür vor.

Nach dem erhaltenen Resultat wirkt das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reducirend, sondern es bewirkt gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese. Dieselbe lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{14}H_7O_4(NO_2) + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + 2O.$$

In welcher Form der Sauerstoff bei dieser Reaction auftritt, hoffe ich durch speciell auf diesen Zweck hinzielende Versuche zu ermitteln. Jedenfalls ist es die Nitrogruppe, welche ihren Sauerstoff verliert, da das Alizarinblau nicht nur, wie früher angegeben, mit Basen Salze bildet, sondern sich auch mit Säuren vereinigt. Mit Schwefelsäure

[1]) Diese Berichte XI, 522.

und Salzsäure liefert es roth gefärbte Nadeln, welche nur bei Ueberschuss von Säure beständig sind und durch Auswaschen mit Wasser zerlegt werden. Dass die beiden Hydroxylgruppen des Nitroalizarins in dem Blau noch erhaltenen sind, dafür spricht die Analyse des Silbersalzes, welches man als blauen in Wasser unlöslichen Niederschlag erhält.

Die oben erwähnte Base $C_{17}H_{11}N$, habe ich durch starkes Erhitzen von Alizarinblau mit der zehnfachen Menge Zinkstaub in Glasretorten dargestellt. Die Anwendung von Röhren mit vorgelegtem, unvermischtem Zinkstaub, wie es beim Alizarin zweckmässig ist, bot beim Blau keinen Vorzug. Die Ausbeute an neuer Base war nie eine reichliche, doch wurde sie direct fast absolut rein gewonnen. Durch Auflösen in heisser verdünnter Salzsäure, Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie frei von den geringen Mengen anderer Körper.

Sie krystallisirt in Blättchen oder Tafeln, die häufig eine etwas bräunliche Farbe annehmen. Sublimirt bildet sie ganz farblose Blättchen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Ihre Lösungen besitzen namentlich in verdünntem Zustande eine schöne blaue Fluorescenz. Die Untersuchung der Salze ergab, dass die aus der Elementaranalyse der freien Base hergeleitete Formel $C_{17}H_{11}N$ die richtige ist. Dass dieselbe auch der Molekulargrösse entspricht, folgt aus zwei Dampfdichtebestimmungen. Ich hatte anfangs diese im Schwefeldampf auszuführen versucht, es hatte sich aber ergeben, dass die Temperatur des siedenden Schwefels nicht hoch genug ist. Ich wählte daher zur Erzeugung einer höheren Temperatur nach dem Beispiel von Hittorf[1]) Fünffachschwefelphosphor und führte die Bestimmung nach der vortrefflichen Methode von V. Meyer aus. Statt Schwefel wurden amorpher Phosphor und Schwefel in den der Formel P_2S_5 berechneten Mengen in den Tiegel gebracht und durch Erwärmen ihre Vereinigung bewirkt. Es wurde dann genau verfahren, wie es V. Meyer beschrieben hat, und konnte der Versuch unter einem gut ziehenden Abzug ohne Belästigung ausgeführt werden. Nur das Reinigen des Glasgefässes nach dem Erhitzen erforderte mehr Sorgfalt wie bei Schwefel. Bei der Berechnung wurde der von Hittorf bestimmte Siedepunkt 530° zu Grunde gelegt, der freilich für Zürich etwas tiefer liegen muss, so dass die Dampfdichtebestimmungen noch besser stimmen würden. Das specifische Gewicht der Woodschen Legirung habe ich vorläufig nach den Werthen, die V. Meyer beim Siedepunkte des Wassers und Schwefels gefunden hat, für 530° zu 9.051 berechnet. Ich werde dasselbe noch durch directe Versuche ermitteln. Doch kommen auf das Endresultat geringe Verschieden-

[1]) Pogg. Ann. 126, 193.

heiten kaum in Betracht. Gefunden wurden die Dampfdichten zu 8.15 und 8.23, während obiger Formel 7.93 entspricht.

Die Salze der Base sind alle goldgelb gefärbt und besitzen die Lösungen derselben eine intensiv grüne Fluorescenz, die besonders schön in verdünnten alkoholischen Lösungen sich zeigt.

Das salzsaure Salz $C_{17}H_{11}N, HCl$ bildet, aus Wasser krystallisirt, kleine Säulen, aus einer alkoholischen Lösung der Base durch Salzsäure gefällt, feine Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser und sehr wenig in Alkohol.

Das jodwasserstoffsaure Salz $C_{17}H_{11}N, HJ$ gleicht vollkommen dem salzsauren, ist nur in Wasser etwas schwieriger löslich.

Das schwefelsaure Salz, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{11}N, H_2SO_4$. Es bildet Nadeln, die sich reichlich in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und schwer in Alkohol lösen.

Durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure erhält man feine Nadeln, die sich nicht in Wasser und kaum in Alkohol lösen und der Formel, $C_{17}H_{11}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, entsprechen.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$, besteht aus mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser unlöslich.

In Bezug auf Farbe und Fluorescenz erinnert die neue Base lebhaft an Acridin. Die nähere Untersuchung wird wohl Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution bieten und damit den Schlüssel zur Ermittlung der Lagerung der Atome im Alizarinblau liefern.

Zürich, den 20. August 1878.

---

432. A. Ladenburg: Einfache Methode zur Darstellung der Aldehydine.

[Der Berliner Akademie den 27. Juni vorgelegt.]

(Eingegangen am 26. August.)

Vor einigen Monaten habe ich gezeigt, dass sich die Orthodiamine von ihren Isomeren u. A. wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie mit den Aldehyden beständige salzbildende Basen, die Aldehydine, erzeugen, während die Meta- und Paradiamine, wie dies sowohl aus den Untersuchungen von H. Schiff, wie aus meinen eignen hervorgeht mit den Aldehyden Körper bilden, welche durch verdünnte Säuren sehr leicht in die Componenten Aldehyd und Diamin gespalten werden [1]). Diese Reaction ist so charakteristisch, dass ich darauf

[1]) Diese Berichte X, 590.

eine Methode zur Erkennung der Orthodiamine ihren Isomeren gegenüber gründen konnte, für deren Anwendbarkeit ich in der folgenden Abhandlung noch einige Beispiele vorlege.

Was die Darstellung der Aldehydine betrifft, so habe ich früher zwei Methoden angegeben, darin bestehend, dass man entweder das Diamin mit dem Aldehyd auf 120—160° erhitzt, oder das trockne Chlorhydrat des Diamins mit dem Aldehyd bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt.

In beiden Fällen waren die Ausbeuten gering und namentlich waren die aus dem Furfuraldehyd gewonnenen Basen, die Furfuraldehydine, stets nur in sehr kleinen Mengen erhalten worden, weshalb auch früher von einer eingehenden Untersuchung dieser Basen abgesehen werden musste. Ich habe mich daher bemüht, eine bessere Methode zur Darstellung dieser Basen zu finden, und bin dabei zu dem unerwarteten Resultate gelangt, dass schon beim Schütteln verdünnter wässriger Lösungen eines Orthodiaminchlorhydrats mit dem Aldehyd unter Wärmeentwicklung die Bildung des Aldehydins vor sich geht. Es entstehen meist zunächst zähe Massen, die aber nach längerer Zeit oder durch Zufügen kleiner Mengen von Alkohol und Schütteln ziemlich rasch in das farblose krystallinische Chlorhydrat der neuen Base verwandelt werden. Dieses direct gewonnene salzsaure Salz, dessen Menge gewöhnlich mit der von der Theorie geforderten übereinstimmt, ist übrigens nicht rein und muss trotz des guten Aussehens meist wiederholt umkrystallisirt werden, ehe es für die Analyse brauchbar ist. Dadurch wird natürlich die Ausbeute verringert, doch beträgt sie im Allgemeinen 50—70 pCt. der theoretischen. So wurden aus 5 g salzsaurem Ortho-Toluylendiamin in 100 g Wasser gelöst durch Schütteln mit 5 g Bittermandelöl, zunächst eine zähe Masse gewonnen, die sich nach zwölfstündigem Stehen in weisses krystallinisches Salz verwandelt hatte. Dieses wurde abfiltrirt, mit etwas Aether gewaschen und abgepresst, dann in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, von einem kleinen Rückstand getrennt und die Lösung nach dem Erkalten durch concentrirte Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde dann noch aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wo er in weissen, hübschen Nadeln erhalten wurde, die als reines salzsaures Tolubenzaldehydin betrachtet werden konnten. Davon wurden 5 g, also etwa 62 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Noch besser gestaltet sich die Darstellung der Furfuraldehydine, welche in den folgenden Abhandlungen beschrieben werden, doch ist es hier zweckmässig, keine so verdünnte Lösung anzuwenden, da die Chlorhydrate der entstehenden Basen leichter löslich sind als die der Benzaldehydine. Auch die dem Anisaldehyd entsprechenden Aldehydine sind nach dieser Methode dargestellt, doch sind hier die direct

gewonnenen Salze viel weniger rein und die Ausbeuten entsprechend schlechter. Aus dem Acetaldehyd entstehen durch Zusammenbringen mit Orthodiaminchlorhydraten auch Aldehydinsalze, doch sind diese in Wasser leicht löslich, und ich habe bisher die Schwierigkeiten der Reinigung noch nicht vollkommen zu überwinden vermocht.

Zum Schluss dieser Mittheilung glaube ich noch darauf hinweisen zu sollen, dass die hier beschriebene Reaction nach zwei Seiten hin von Interesse ist. Beachtet man nämlich die Bildungsgleichung der Aldehydine, so hat man z. B.

$$C_6H_4(NH_2HCl)_2 + 2C_7H_6O = C_6H_4(NC_7H_6)_2, HCl + 2H_2O + HCl.$$

Es findet also erstens in wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur eine Wasserausscheidung statt, und es wird zweitens aus einem Salz durch den Aldehyd Säure in Freiheit gesetzt. Das Erste findet eine Analogie in der Salzbildung aus Base und Säure, während ich für das Andere keinen analogen Fall anzuführen wüsste.

Nicht undenkbar wäre es, dass diese Reaction, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und in wässriger Lösung vollzieht, in dem Pflanzenleben eine Rolle spielte und mitwirkte bei der Bildung einiger jener complicirten und wichtigen stickstoffhaltigen Körper, welche wir unter dem Namen der Alkaloide zusammenfassen.

---

433. A. Ladenburg: Experimentelle Ortsbestimmungen.

(Eingegangen am 26. August.)

In einer früheren Mittheilung habe ich eine Methode angegeben, welche die Orthodiamine von ihren Isomeren zu unterscheiden gestattet. Dieselbe besteht einfach darin, dass man das betreffende Diaminchlorhydrat mit Benzaldehyd auf 100° erwärmt und beachtet, ob dabei eine Salzsäureentwicklung stattfindet oder nicht. Nur im ersten Fall liegt ein Orthodiamin vor. Nachdem ich die Richtigkeit der Methode früher an 7 ihren Constitution nach bekannten Diaminen nachgewiesen hatte, habe ich sie jetzt benutzt, um bei 2 ihrer Structur nach nicht sicher oder gar nicht bekannten Diaminen diese festzustellen und bei einem dritten dem α-Naphtalindiamin wenigstens gewisse Anhaltspunkte darüber zu geben.

α- und β-Naphtalindiamin. Darmstädter und Wichelhaus haben gezeigt [1]), dass beim Nitriren von α-Nitronaphtalin zwei verschiedene Dinitronaphtaline entstehen, deren Trennung übrigens ziemlich schwierig ist, namentlich gelingt es nicht leicht grössere Mengen des bei 170° schmelzenden sog. β-Dinitronaphtalins in reinem Zu-

[1]) Diese Berichte I, 274.

stande zu erhalten. Ich habe mich zur Trennung des Eisessigs und Benzols bedient, also etwa ebenso gearbeitet wie Aguiar [1]). Die Reduction habe ich jedoch nicht wie dieser mittelst Jod und Phosphor, sondern durch Zinnchlorür in alkoholisch salzsaurer Lösung ausgeführt.

Bei der Verarbeitung des α-Dinitronaphtalins (Schmelpkt. 215°) scheidet sich nach beendigter Reduction beim Erkalten das Zinndoppelsalz in weissen Blättchen aus. Diese wurden filtrirt und in heisser wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Nach dem Filtriren vom Schwefelzinn krystallisirt das Chlorhydrat des Naphtalindiamins beim Erkalten aus, dessen Menge durch Zusatz von concentrirter Salzsäure noch vermehrt werden kann. Von dem so gewonnenen Chlorhydrat wurde eine kleine Menge, nachdem sie auf dem Wasserbad keine Salzsäure mehr abgab, mit einigen Tropfen Bittermandelöl auf 100° erwärmt. Selbst nach längerer Zeit zeigten sich bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabs keine Spuren von Nebel. Das α-Naphtalindiamin ist also keine Orthoverbindung. Es wäre möglich, dass es eine Paraverbindung ist, da das α-Dinitronaphtalin gleichzeitig mit dem β-Dininaphtalin, einer Orthoverbindung, gebildet wird.

Die Reduction des β-Dinitronaphtalins wird ebenso wie die der α-Verbindung ausgeführt. Da aber das entstehende Zinndoppelsalz in Alkohol löslich ist, so muss nach beendeter Reduction der Alkohol abdestillirt und das Zinndoppelsalz durch concentrirte Salzsäure ausgefällt werden. Das abgepresste Salz wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung durch Soda fast neutralisirt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Schwefelzinn getrennten Lösungen liefern nach dem Concentriren durch Zusatz von concentrirter Salzsäure ein fast weisses, krystallinisches Chlorhydrat. — Wird eine kleine Menge dieses Salzes so lange auf 100° erhalten bis es keine Salzsäure mehr abgiebt, dann mit wenig Benzaldehyd von Neuem auf 100° erwärmt, so erfolgt ziemlich rasch eine sehr deutliche Salzsäureentwicklung. Es liegt hier also ein Orthodiamin vor und das bei 170° schmelzende Naphtalindiamin kann daher als α β-Diamin angesehen werden.

Orthometatoluylendiamin.

Dieser Körper ist von Beilstein und Kuhlberg aus Orthotoluidin dargestellt worden [2]). Ich habe nach den Angaben dieser Chemiker gearbeitet und ging von einem Orthotoluidin aus, das nach Schad oder Rosenstiehl gereinigt, ein Acetderivat lieferte, welches nach Destillation und Krystallisation bei 109—110° schmolz. (Beilstein und Kuhlberg gaben 107° an). Dasselbe wurde in Mengen von 2 g in 5—6 g rauchende, kalt gehaltene Salpetersäure von

[1]) Diese Berichte V, 370.
[2]) Ann. Chem. 158, 335.

spec. Gew. 1.45 eingetragen, die Lösung sich bis zum Eintritt der Gasentwicklung erwärmen lassen und dann sofort auf Eis gegossen, wo sich ein sehr bald erstarrendes, hellgelbes Nitroprodukt ausschied. Dieses wurde filtrirt, ohne weitere Reinigung durch verd. Schwefelsäure zerlegt und durch Ammoniak gefällt. Das so gewonnene Nitrotoluidin wurde mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. So wurde schliesslich ein ziemlich constant zwischen 129 und 130.5° schmelzendes, in hellgelben Nadeln krystallisirendes Produkt erhalten. Nach Beilstein und Kuhlberg liegt der Schmelzpunkt zwischen 127—128°.

Nachdem nun dieses Nitritoluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt war, erhielt ich ein Chlorhydrat, das in der üblichen Weise mit Bittermandelöl behandelt deutliche, aber nur sehr geringe Mengen von Salzsäure entwickelte. Das Auftreten von Salzsäure war so unbedeutend, dass ich sogar, als ich den Versuch das erste Mal mit sehr kleinen Mengen von Diaminchlorhydrat anstellte, gar keine Salmiaknebel beobachtet hatte. Diese Unsicherheit in dem Ausfall des Versuchs brachte mich auf die Ansicht, dass hier das Orthodiamin nur als Verunreinigung eines Isomeren vorliegt, welche auch in der Folge ihre volle Bestätigung fand.

Dass man es mit verschiedenen Körpern zu thun hatte, zeigte schon die Mutterlauge des oben erwähnten bei 129—130.5° schmelzenden Nitrotoluidins. Diese gab niedriger, bei etwa 122°, schmelzende Krystalle und zwar waren neben den hellgelben noch in geringer Menge dunkelbraune Krystalle vorhanden. Zur weiteren Reinigung wurde nun nach dem Vorgang von Beilstein und Kuhlberg nach der Reduction das schwer lösliche, sehr schön krystallisirende Zinndoppelsalz isolirt. Das daraus gewonnene Chlorhydrat gab mit Bittermandelöl keine Spur einer Salzsäureentwicklung. Aus der Mutterlauge dieses Zinndoppelsalzes wurde dagegen ein Chlorhydrat gewonnen, welches mit Benzaldehyd deutliche Salzsäureentwicklung zeigte.

Daraus ergiebt sich also, dass die Hauptmenge des aus Orthotoluidin entstehenden Diamins [1]) kein Orthodiamin ist, sondern dass ihm die Stellung 1.2.5 (CH_3 bei 1) zukommt, weil das zugehörende bei 130° schmelzende Nitrotoluidin durch salpetrige Säure und Alkohol Metanitrotoluol liefert. Ob das daneben in kleiner Menge vorhandene Orthodiamin 1.2.3 Toluylendiamin ist, dessen Entstehen nicht unwahrscheinlich wäre, wage ich nicht zu behaupten. Es könnte auch 1.3.4 Toluylendiamin sein, aus Paratoluidin entstanden, das trotz der Reinigung neben Ortholuidin vorhanden gewesen sein könnte.

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg geben an, der Schmelzpunkt dieser Base läge gegen 80°. Ich habe 65° gefunden, doch kann ich auf diese Differenz kein Gewicht legen, da das von mir erhaltene Diamin möglicherweise noch Spuren von Wasser enthielt, das ich nicht ganz entfernen konnte, da die Base auch im Vacuum über Schwefelsäure sich nach einiger Zeit dunkel färbte und zersetzte.

434. A. Ladenburg u. Th. Engelbrecht: Ueber einige Phenylaldehydine.

(Eingegangen am 26. August.)

Das zu diesen Versuchen benutzte Orthophenylendiamin wurde nach Stöver[1]) aus Orthonitrobenzanilid dargestellt, indem dieses mit alkoholischer Kalilauge zerlegt und das so gewonnene, gehörig gereinigte, bei 71° schmelzende Nitranilin durch Zinnchlorür reducirt wurde.

I. Phenylbenzaldehydin.

Das beste Verfahren, diese Base darzustellen, besteht darin, dass man eine verdünnte, wässrige Lösung von salzsaurem Orthophenylendiamin (1 Theil Salz in 10 Theilen Wasser) mit der berechneten Menge Benzaldehyd (2 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Chlorhydrat) kräftig durchschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich, und nach einiger Zeit scheiden sich kleine Flocken ab. Nach längerem Stehen ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Man befreit diesen durch Filtriren und Abpressen von der Mutterlauge und krystallisirt aus sehr verdünnter Salzsäure um. Aus dem jetzt schon ziemlich reinen Chlorhydrat wurde die Base durch Fällen mittelst Kali erhalten. Diese wurde dann wiederholt aus Alkohol, das erste Mal unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt.

Das Phenylbenzaldehydin $C_6H_4(NC_7H_6)_2$ krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten, sechsseitigen Prismen, die in Wasser unlöslich, in kaustischen Alkalien wenig löslich, dagegen in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Es hat den Schmelzpunkt 133—134°.

Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$
C	84.32	84.50
H	5.9	5.65
N	9.9	9.85
	100.12	100.00.

Wie die anderen Aldehydine, so ist auch dieses einsäurig.

Das direkt aus Phenylendiamin und Benzaldehyd gewonnene Chlorhydrat ist schwer zu reinigen. Rein erhält man es am besten aus reiner Base durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren. Es bildet farblose Prismen, die in Wasser nicht leicht löslich sind, und durch Kochen damit unter Abgabe von Salzsäure zerlegt werden. Beim Trocknen auf dem Wasserbade werden die Krystalle trübe, doch konnte kein Wassergehalt nachgewiesen werden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

[1]) Diese Berichte VII, 463 und 1314.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2.HCl$
C	75.10	74.89
H	5.23	5.30
Cl	10.88	11.07.

Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Platindoppelsalz als gelber Niederschlag, der aus heissem, verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt werden kann und dann in goldgelben Nadeln von der Formel $(C_{20}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$ gewonnen wird.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.36 pCt.	20.18 pCt.

Das Nitrat erhält man aus der Lösung des Chlorhydrats durch Zusatz von verdünnter Salzsäure als krystallinischen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Man gewinnt es dann in farblosen Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Stickstoffbestimmung führt zur Formel $C_{20}H_{16}N_2HNO_3$.

	Gefunden	Berechnet
N	12.10 pCt.	12.10 pCt.

Löst man das Phenylbenzaldehydin in heisser, verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt beim Erkalten das Bisulfat in harten, warzenförmig zusammengewachsenen Krystallen aus. Werden dieselben von der Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt, so erhält man das Bisulfat in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{16}N_2H_2SO_4$
SO_4	25.4	25.32	25.13

Erhitzt man die Base mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 100—120° und löst das Produkt in heissem Wasser, so erhält man beim Erkalten hübsche Krystalle, die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Der so gewonnene Körper ist die Jodäthylverbindung des Phenylbenzaldehydins, wie die folgende Analyse beweist:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{21}N_2J$
C	60.26	60.00
H	4.8	4.77

Die Verbindung bildet dicke, farblose Prismen, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind und bei 211—213° schmelzen.

In ganz ähnlicher Weise wird auch eine Jodmethylverbindung gewonnen, deren Analyse hier folgt:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2CH_3J$
C	58.81	59.15
H	4.48	4.45

Der Körper bildet dem vorigen ähnliche Prismen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen.

II. Phenylfurfuraldehydin.

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise gewonnen, wie das Benzaldehydin; nur wurde eine etwas concentrirtere Lösung von salzsaurem Phenylendiamin angewandt, etwa 1 Theil Salz auf 5 Theile Wasser. Diese Lösung wurde mit der berechneten Menge Furfurol geschüttelt, wodurch sich dann nach einiger Zeit die allerdings etwas dunkel gefärbten Krystalle des Chlorhydrats der neuen Base ausscheiden. Diese wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle gereinigt, und aus der Lösung durch Kali die Base gefällt. Diese wurde abgepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft, doch konnte dieselbe so nicht ganz rein erhalten werden, da die Lösungen beim Stehen braun wurden und ein kaum krystallinisches Produkt absetzten.

Die Base wurde daher aus hochsiedendem Ligroïn, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt und daraus in fast farblosen, compacten Krystallen gewonnen. Diese gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$
C	72.86	72.72
H	4.94	4.54
N	10.7	10.6

Der Körper ist also Phenylfurfuraldehydin, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2\,2HCl + 2C_5H_4O_2 = C_6H_4N_2(C_5H_4O)_2HCl + 2H_2O + HCl$$

Die neue Base ist einsäurig, schmilzt bei 95—96° und ist in Alkohol sehr leicht löslich, weniger löslich in Benzol und Toluol, schwer in Ligroïn und unlöslich in Wasser. In verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht, doch konnte das aus dieser Lösung durch Concentriren gewonnene krystallinische Chlorhydrat nicht rein erhalten werden, da es beim Auswaschen Salzsäure abzugeben scheint. Bei der Analyse wurde wenigstens stets zu wenig Chlor und zu viel Kohlenstoff und Stickstoff gefunden.

Dagegen konnte die Zusammensetzung desselben durch die des Platindoppelsalzes festgestellt werden, das durch Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure gewonnen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält es dann in gelben Blättchen, deren Platinbestimmung ausgeführt wurde.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{12}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	20.67	21.00

Sehr charakteristisch für diese Base, wie für das homologe Tolufurfuraldehydin (vergl. diese Berichte XI, 590) ist das Nitrat, das selbst

aus sehr verdünnten Lösungen des Chlorhydrats durch verdünnte Salpetersäure in Nadeln ausgefällt und aus etwas Salpetersäure haltigem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es entspricht der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$, HNO_3.

	Gefunden	Berechnet
C	58.3	58.6
H	4.12	3.9
N	12.95	12.84

Auch aus dieser Base wurde nur ein saures Sulfat gewonnen, das durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2, H_2SO_4$
SO_4	26.64	26.52

Beim Erhitzen von Phenylfurfuraldehydin mit Jodäthyl im Wasserbade erhält man eine klebrige Masse, aus der durch Auskochen mit Wasser nur wenig krystallinisches Produkt gewonnen wurde. Deshalb wurde die Lösung durch Behandlung mit Silberoxyd und Salzsäure in das zugehörende Chlorid verwandelt und dieses mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde bei dem Versuch, ihn aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, theilweise unter Abscheidung von Platin zersetzt und nur ein kleiner Theil konnte im krystallinischen Zustand erhalten werden. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{12}N_2O_2C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt	19.45	19.87

Sehr leicht lässt sich die Jodmethylverbindung des Phenylfurfuraldehydins gewinnen, indem man die beiden Substanzen auf 100° erhitzt und das Produkt aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält so lange, etwas gelblich gefärbte Prismen, die bei 192—193° schmelzen und der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2O_2, CH_3J$ entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
C	49.96	50.24
H	3.97	3.71.

---

435. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Ueber die Aldehydine.

(Eingegangen am 26. August.)

Anschliessend und zur Fortsetzung einer Untersuchung des Einen von uns (vergl. diese Ber. XI, 590) geben wir hier noch neues thatsächliches Material denselben Gegenstand betreffend.

I. Dibenzylidenamidobenzoësäure.

In erster Linie haben wir die durch Oxydation des Tolubenzaldehydins mittelst übermangansaurem Kalium entstehende Säure einer

neuen Prüfung unterzogen. Früher war es zweifelhaft geblieben, ob dieselbe der Formel $C_{21}H_{14}N_2O_2$ oder $C_{21}H_{16}N_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt sei. Es hat sich jetzt herausgestellt, dass die wasserstoffreichere Formel die richtige ist. Die neuerdings ausgeführten Analysen der Säure gaben nämlich folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{21}H_{16}N_2O_2$	$C_{21}H_{14}N_2O_2$
C	77.13	76.55	76.83	77.30
H	5.00	4.91	4.87	4.29.

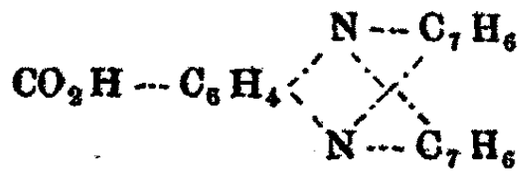
Bei der früher angeführten Analyse, welche nur 4.43 pCt. H ergeben hatte, hatte offenbar ein Wasserverlust stattgefunden. Das Kalksalz wurde erhalten, indem die Säure in etwas überschüssigem kohlensaurem Kali in der Wärme gelöst, mit Chlorcalcium versetzt und noch heiss von kohlensaurem Kalk abfiltrirt wurde. Beim Erkalten schied sich das Kalksalz der organischen Säure in Nadeln oder sechsseitigen Prismen ab, welche filtrirt und ausgewaschen wurden. Dieses Kalksalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter und in Alkohol ziemlich leicht löslich. Die Calciumbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_{21}H_{15}N_2O_2)_2Ca$	$(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ca$
Ca	5.61	5.76	5.80.

Zur Gewinnung des Silbersalzes wurde die Lösung der Säure in Kaliumcarbonat zur Trennung von letzterem mehrfach zur Trockne gedampft und mit absolutem Alkohol wieder aufgenommen, dann durch Höllensteinlösung gefällt, wodurch ein flockiger Niederschlag entsteht, der filtrirt und mit Alkohol und Wasser gewaschen wurde. Derselbe gab nach dem Trocknen bei 105—110° folgende Zahlen bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{21}H_{15}AgN_2O_2$	$C_{21}H_{13}AgN_2O_2$
C	58.01	57.93	58.19
H	3.58	3.45	3.00.

Wir glauben aus diesen Analysen den Schluss ziehen zu sollen, dass die Formel der Säure $C_{21}H_{16}N_2O_2$ ist. Danach ist bei der Oxydation des Tolubenzaldehydins nur eine Umwandlung der CH_3-Gruppe in die CO_2H-Gruppe erfolgt und die Säure wäre als Dibenzylidenamidobenzoësäure



zu bezeichnen.

Weitere Versuche durch Spaltung die Constitution des Körpers festzustellen, sind einstweilen gescheitert. So z. B. widersteht die Säure der Einwirkung der concentrirten Salzsäure bei 200°. Sie scheidet sich daraus beim Erkalten unverändert in schönen grossen Krystallen

wieder aus. Erhitzt man auf 220° mehrere Stunden, so bildet sich eine graue zähe Masse, aus der uns bis jetzt nicht gelang, Charakterisirtes abzuscheiden.

II. Tolufurfuraldehydin.

Ueber diese Base hat der Eine von uns schon früher berichtet. Nach der neuen, in einer der vorhergehenden Mittheilungen angegebenen Methode lässt sich die Verbindung viel leichter und in grösseren Mengen gewinnen, so dass wir den früheren Erfahrungen über diesen Körper noch einige neue hinzufügen können.

Zur Darstellung der Base wurden 20 g Orthotoluylendiaminchlorhydrat in 80 g Wasser gelöst und dann mit 20 g Furfurol versetzt. Es tritt sofort Erwärmung ein und die Masse färbt sich dunkelroth. Nach längerem Schütteln setzen sich Krystalle von salzsaurem Tolufurfuraldehydin ab. Die Masse wurde dann 10—20 Stunden stehen gelassen, wo sich eine beträchtliche Menge dieses Salzes abgeschieden hatte. Dieses wurde durch Filtration getrennt und abgepresst. Die Menge an diesem rohen, doch nur wenig gefärbten Salz war die von der Theorie verlangte. Dasselbe wurde in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die heisse Lösung wurde durch Kali gefällt und die ziemlich rasch erstarrende Base aus Ligroin umkrystallisirt, wobei harzartige Massen ungelöst bleiben. Der so gewonnene Körper, der zur Darstellung von Derivaten wohl als genügend rein betrachtet werden konnte und von dem etwa 55 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten wurden, musste zur vollständigen Reinigung noch mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der jetzt gewonnenen Base lag bei 119 bis 120°, die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechn. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$
C	73.63	73.38
H	5.23	5.04.

Durch weiteres Umkrystallisiren aus Ligroin konnte der Schmelzpunkt übrigens bis auf 128.5° erhöht werden, wo er dann bei weiterem Umkrystallisiren constant blieb. Die Analyse dieser Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	73.41	73.38
H	4.77	5.04.

Früher war der Schmelzpunkt zu 115—116° angegeben worden. Die dort angeführte Analyse stimmt ebensogut wie die jetzige auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2$, doch muss der Schmelzpunkt 128.5° als der richtige angesehen werden.

Wird die Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° erwärmt und das Reactionsprodukt aus heissem Wasser 2mal umkrystallisirt, so erhält man schöne, stark glänzende Blätter, die bei 195.5° unter Zersetzung zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.

Die Analyse der Krystalle ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2, CH_3J$
C	51.45	51.49
H	4.12	4.05.

Dieser Körper, der in kaltem Wasser sehr schwer und auch in Alkohol nicht leicht löslich ist, zeichnet sich durch einen ausserordentlich bittern Geschmack, der dem des Strychnins nahe kommt, aus. Dies und seine natürlichen Alkaloiden nahestehende Zusammensetzung brachte uns auf den Gedanken, seine Wirkung auf den thierischen Organismus zu untersuchen. Er hat sich dabei sofort als ein starkes Gift herausgestellt, doch trat der näheren Untersuchung seiner physiologischen Wirkungen seine Schwerlöslichkeit in Wasser hindernd entgegen. Wir haben ihn daher in das entsprechende Chlorür verwandelt, was mit Hülfe von Chlorsilber leicht ausführbar ist.

Das Tolufurfuraldehydinmethylchlorür bildet in Wasser leicht lösliche, farblose, glänzende Blättchen, deren Zusammensetzung durch die Analyse des zugehörenden Platinsalzes festgestellt wurde. Letzteres wird als gelber Niederschlag bei Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung des Chlorürs erhalten. Derselbe lässt sich aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisiren, doch scheint dabei schwache Reduction einzutreten, da die Krystalle nicht mehr rein gelb sind und auch die Analyse keine guten Zahlen lieferte:

Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{17}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$
20.36	19.77.

Die Analyse des direct gewonnenen Niederschlags gab nach gehörigem Auswaschen ein gutes Resultat:

Gefunden	Berechnet
19.70	19.77.

Hr. Prof. Falck, der so gütig ist, die physiologische Untersuchung des Tolufurfuraldehydinmethylchlorürs auszuführen, hat uns einstweilen berichtet, dass 0.1 g des Körpers genügen, ein Meerschweinchen binnen einer Stunde zu tödten, während schon wenige Minuten nach dem Einspritzen eine starke Betäubung eintritt, auf die nach und nach vollständige Lähmung folgt.

Wird die alkoholische Lösung des Tolufurfuraldehydinmethyljodürs mit verhältnissmässig wenig einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so entsteht ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag, während die Mutterlauge bei Zusatz von überschüssiger Jodlösung einen braunschwarzen Niederschlag liefert. Beide wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der erstere bildet dann hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 126—128° und entspricht dem Trijodid, wie die folgende Analyse zeigt:

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_2O_2J_3$
32.54	32.01
3.01	2.53.

Der dunkle Niederschlag liefert nach der Krystallisation dunkel stahlblaue, schiefe Säulen vom Schmelzpunkt 109°, die beim Trocknen auf dem Wasserbad in ein braunes Pulver zerfallen. Dies legte die Befürchtung nahe, es könne der Körper schon bei 100° Jod abgeben. Zur Analyse wurden die Krystalle daher über Schwefelsäure getrocknet.

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_2O_2J_5$
23.59	23.34
2.22	1.84.

Die Verbindung ist daher Tolufurfuraldehydinmethylpentajodid.

III. Phenylanisaldehydin.

Die Darstellung dieser Base geschah aus Anisaldehyd und einer verdünnten wässerigen Lösung von Orthophenylendiaminchlorhydrat, (1 Th. Salz in 12 Th. Wasser) doch ist hier der Zusatz von etwas Alkohol vortheilhaft. Dieser scheint das gleichzeitig entstehende Harz zu lösen, so dass das salzsaure Salz der neuen Base sich nach längerem Stehen und Schütteln krystallinisch abscheidet. Nach dem Filtriren wurde dasselbe abgepresst und aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Dann wurde aus der heissen, wässerigen Lösung desselben durch Ammoniak die Base als bald erstarrendes Oel gefällt und diese aus Alkohol umkrystallisirt. Da sie sich jetzt noch als nicht rein erwies, so wurde sie abermals in Chlorhydrat verwandelt, dieses von Neuem umkrystallisirt und dann wieder durch Ammoniak gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol war dann die Base rein. Sie bildet sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 128.5—129° schmelzen und in heissem Alkohol sehr leicht löslich sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$
76.70	76.74
6.10	5.81
7.82	8.14.

Das Chlorhydrat der Base bildet aus Nadeln bestehende Krystallwarzen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die weitere Untersuchung behalten wir uns für später vor.

IV. Toluanisaldehydin.

Von diesem Körper, den wir bisher nur in kleinen Mengen in Händen hatten, können wir nur einige vorläufige Angaben machen. Darstellung und Reinigung geschah etwa wie beim Phenylanisaldehydin. Die Base krystallisirt in Nadeln, ist in Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 152° und

156°. Aus der Analyse geht hervor, dass sie noch nicht ganz rein war:

	Gefunden	Berechnet
C	76.74	77.09
H	6.65	6.15
N	7.40	7.82.

Wir sind jetzt mit der Fortsetzung dieser Untersuchung beschäftigt und studiren besonders die Eigenschaften der aus Acetaldehyd und Acetophenon und Orthodiaminen entstehenden Basen.

Kiel, im August 1878.

436. Th. Diehl u. V. Merz: Ueber die Naphtopikrinsäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 26. August.)

Wie in diesen Berichten XI, 1314 mitgetheilt wurde, lässt sich die Naphtalinsäure in ein Nitro-, dann Amidoderivat überführen und aus diesem das α-Dioxynaphtochinon darstellen. Das bez. Verfahren ist indessen, wegen der manchen Durchgangsprodukte vom käuflichen Dinitronaphtol an, ziemlich schleppend, und wir haben nun, da Hr. Eckstrand bei anderweitiger Inanspruchnahme auf das nähere Studium der Naphtopikrinsäure Verzicht leistete, versucht, aus diesem Trinitrokörper ein Amidodiimidonaphtol und weiterhin das α-Dioxychinon zu erlangen.

Ist auch wenigstens das letztere Ziel nicht erreicht worden, so dürfte doch die Mittheilung unserer Versuche nicht ohne Interesse sein.

Es handelte sich zunächst um eine wenn möglich ausgiebigere Darstellung der Naphtopikrinsäure, da die bisherige Methode bez. die Nitrirung des Martius'schen Gelbs durch concentrirte warme Salpetersäure bloss circa 20 pCt. der theoretischen Ausbeute an Trinitronaphtol ergiebt und dessen Isolirung zudem mühsam ist.

Variirte Versuche liessen schliesslich denjenigen Weg wählen, welcher zur Gewinnung auch der Nitronaphtalinsäure geführt hatte. Es wird fein gepulvertes Dinitronaphtol in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure zerrührt, die Mischung gut gekühlt und nun rauchende Salpetersäure unverdünnt oder besser in Schwefelsäure gelöst zufliessen gelassen. Die saure Flüssigkeit dunkelt allmälig, sie enthält theils gelöstes, theils suspendirtes Reactionsprodukt und wird nach längerem Stehen in viel kaltes Wasser (am besten Eiswasser) gegossen, wobei eine flockige, erst gelbe, nach dem Auswaschen, Abpressen und Trocknen aber orange Masse herausfällt. Diese Masse ist der Hauptsache nach Trinitronaphtol, welches durch Umkrystallisiren aus viel

siedendem Eisessig, wegen geringer Löslichkeit in der Kälte, mit wenig Verlust und sofort rein erhalten wird. Schlzpkt. 177°. Hat man richtig gearbeitet, so enthalten die Mutterlaugen nur wenig Dinitronaphtol, das an den Eigenschaften, vorzüglich dem Schmelzpunkt bei 138° (39° niedriger wie derjenige des Trinitronaphtols), leicht als solches erkannt wird. Uebrigens ist das besondere Umkrystallisiren des rohen Trinitronaphtols (lästig wegen der erforderten grossen Eisessigmenge) wenigstens für gewöhnlich nicht einmal nöthig; es genügt, die trockne fein zerriebene Pressmasse zwei- bis dreimal anhaltend mit etwas Eisessig auszukochen, alles Dinitronaphtol geht in Lösung und der Rückstand zeigt den richtigen Schmelzpunkt der Naphtopikrinsäure. Statt des Eisessigs kann jedenfalls auch heisser Weingeist genommen werden.

Es mögen nun die Ergebnisse einiger Versuche folgen, welche zwar zum Theil mehr gelegentlich der Bereitung von Ausgangsmaterial zusammenkamen und daher keineswegs erschöpfend sind, aber immerhin lassen sie die für eine gute Ausbeute an Naphtopikrinsäure besonders wichtigen Momente unverkennbar ersehen.

	Dinitronaphthol	Salpetersäure	Schwefelsäure	Reactionszeit	Ausbeute direct	Ausbeute statt 100 Th.
I	20 g	4 ccm	400 g	18 Std.	8 g	33.5
II	-	-	500	42 -	8.5	35.7
III	-	8	500	65 -	11.3	47.4
IV	-	12	500	65 -	8.7	36.5
V	-	4	200	12 Tage	14.0	58.7
VI	-	4	400	- -	14.5	60.8
VII	-	5	250	10 -	14.0	58.7
VIII	100	25	1500	- -	100	83.9
IX	150	35	3000	- -	148	82.8
X	200	50	4000	- -	198	83.1.

Im Ganzen dürfte wohl am besten sein, wenn man 1 Th. Dinitronaphtol in 10—15 Th. conc. Schwefelsäure zertheilt, dann zur gut gekühlten, kräftig durchgerührten Mischung langsam und in Schwefelsäure gelöst $1\frac{1}{3}$—$1\frac{1}{2}$ Mal so viel rauchende Salpetersäure setzt als die Theorie verlangt; die Reactionsmasse wird für etwa 10 Tage in kaltes Wasser gestellt, indessen alltäglich wiederholt umgerührt, um so die Mischung homogen zu haben, was von wesentlichem Belang zu sein schien. Alles Weitere folgt aus schon Gesagtem.

Die lange Zeit, welche der Uebergang des Dinitronaphtols in die Trinitroverbindung erheischt, ist sicher ein Missstand, welchem indessen weder durch gelindes Erwärmen noch durch eine grössere Menge an Salpetersäure abzuhelfen war; in beiden Fällen und namentlich im ersten nahm die Ausbeute an Trinitronaphtol sehr erheblich ab — wohl zweifellos in Folge destructiver Oxydationsvorgänge. — Wir

wollen hier einer ausnahmsweise rasch erfolgten Nitrirung nicht vergessen, indem nach 15 Stunden und zwar in der Kälte und bei schwach überschüssiger Salpetersäure schon an 70 pCt. der theoretisch möglichen Trinitronaphtolmenge entstanden waren. Die Wiedererlangung eines solchen Betrags und zwar unter scheinbar denselben Verhältnissen ist nicht gelungen.

Es zeigen übrigens die Versuche VIII—X, dass die Ausbeute an Naphtopikrinsäure bei Arbeiten im grössern Maassstabe gleich gut oder besser ausfällt als wenn mit kleinen Mengen operirt wird. Die citirten drei Nitrirungen sind, wie der Vollständigkeit halber noch erwähnt sei, bei fleissigem Umrühren, was bei V—VII unterblieben war, und wenn auch zu verschiedener Zeit, so doch alle im Sommer ausgeführt worden, d. h. bei einer um etliche Grade höheren Temperatur wie die andern noch in den Winter gefallenen Versuche.

Jedenfalls lässt sich die Naphtopikrinsäure nach dem hier beschriebenen Verfahren leicht — sowie in beliebigen Mengen darstellen — und sei dem anlässlich auf ihr Verhalten als brillanter gelber Farbstoff hingewiesen [1]).

Wir können übrigens für unser Präparat die von Eckstrand über das Trinitronaphtol gemachten Angaben bestätigen incl. führte die Analyse des Kaliumsalzes zu der von ihm gegebenen Formel:

$$C_{10}H_4(NO_2)_3OK + H_2O.$$

Es kam nun darauf an, die Naphtopikrinsäure zunächst in ein Triamido- bez. Amidodiimidonaphtol überzuführen. Die vollständige Amidirung gelingt in derselben Weise wie bei der gewöhnlichen Pikrinsäure.

Man übergiesst ein Theil des Trinitronaphtols und vier Theile granulirtes Zinn mit 8 Theilen ganz concentrirter Salzsäure und erwärmt vorsichtig; bald erfolgt eine heftige Reaction, welche Alles in eine braune Lösung bringt. Sie wird durch Eindampfen von zu überschüssiger Säure befreit, worauf man die wieder verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt, abfiltrirt, dann das farblose Filtrat unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff einkocht und schliesslich mit Eisenchlorid bis zum schwachen Ueberschuss versetzt. Die sofort blutroth gewordene Flüssigkeit secernirt beim Erkalten dunkle metallglänzende, schwere Schuppen, welche mit concentrirter Salzsäure abgewaschen und aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

---

[1]) Es liess sich vermuthen, dass monohalogenirte Naphtaline, so der leicht zugängliche Bromkohlenwasserstoff durch kräftige Nitrirung in Trinitrohalogenprodukt übergehen und dann mit Lauge eine Naphtopikrinsäure liefern würden. Dies haben auch von Hrn. Bourcart ausgeführte Versuche bestätigt, doch macht die Naphtolwandlung des Trinitrobromprodukts noch Schwierigkeiten und entsteht zudem höchst wahrscheinlich von vorneherein keine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung zweier isomerer Körper. Nähere Mittheilungen vorbehalten.

Wie die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz bewies, lag ein

Salzsäure-Amidodiimidonaphtol $C_{10}H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ N_2H_2 . HCl \\ NH_2 \end{matrix} \right.$

vor.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	53.46	53.69
Wasserstoff	4.82	4.47
Chlor	15.98	15.88.

Das langsam angeschossene Salz bildet sehr hübsche, wie Fuchsinkrystalle metallisch dunkelgrün glänzende Schuppen. Von kaltem Wasser und Weingeist wird das Chlorhydrat nicht gerade reichlich gelöst, sehr wenig von Aether und concentrirter Salzsäure. Die Lösungen sind intensiv dunkelroth gefärbt. Längeres Kochen der wässerigen Lösung liess blauschwarze Flocken sich bilden; in einigen Fällen ging die Zersetzung rasch vor sich, wollte bez. das Reinkrystallisiren von rohem Salze nicht gelingen. Auch die trockne Verbindung ist nicht absolut haltbar und erinnert in dieser Beziehung an die Amidonaphtalinsäure und das α-Dioxynaphtochinon.

Die Lösungen des Chlorhydrats färben Wolle braunroth, Seide ähnlich doch mehr ins Rothe ziehend.

Setzt man zu solchen Lösungen Kaliumbichromat, so fällt feinflockig bis pulverförmig heraus braunrothes

Chromsäure-Amidodiimidonaphtol $C_{10}H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ N_2H_2 . H_2CrO_4 \\ NH_2. \end{matrix} \right.$

	Gefunden	Berechnet
Chrom	17.15 pCt.	17.10 pCt.

Dieselbe Substanz kann durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure auch direct aus der entzinnten Reductionslösung des Trinitronaphtols gefällt werden.

In siedendem Wasser löst sich das Chromat spärlich doch unter blutrother Farbe auf.

Platindoppelsalz $\left[C_{10}H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ N_2H_2 . HCl \\ NH_2 \end{matrix} \right. \right]_2 PtCl_4.$

Anhydrische Verbindung lieferte

	Gefunden	Berechnet
Platin	24.88 pCt.	25.08 pCt.

Wird aus einer Lösung des Salzsäure-Amidodiimidonaphtols durch Platinchlorid in schweren dunkelbraunen Flocken abgeschieden und ist in Wasser so gut wie nicht löslich.

Giebt man zu Lösungen der Amidodiimidosalze Lauge oder Ammoniak, so fällt das

Amidodiimidonaphtol $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}OH\\N_2H_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

in braunen bis braunrothen Flocken heraus, welche aus sehr feinen Nädelchen bestehen. Trocken, sticht der Niederschlag ziemlich stark ins Röthliche und zeigt, wenn belichtet, lebhaften Metallglanz.

	Gefunden	Berechnet
Stickstoffgehalt	22.65 pCt.	22.46 pCt.

Das Amidodiimidonaphtol krystallisirt aus heissem Alkohol in dunkelbraunen Nadeln bis Spiessen, welche büschlig gestellt und zu kleinern Gruppen bis Nestern vereinigt sind; an den Nadeln sitzen nicht selten andere, ähnliche, doch kleinere Nadeln. Von Wasser, kaltem Benzol und Aether wird die Base nur spurweise aufgenommen, in siedendem Alkohol ist sie reichlich, in kaltem bloss mässig löslich. Die Lösungen sind bei starker Verdünnung hellgelb bis gelbroth sonst dunkelroth gefärbt; sie ziehen übrigens gegenüber den Salzlösungen, wie Säurezusatz sofort zeigt, unverkennbar ins Braune. Am auffallendsten ist der Farbenumschlag in verdünnten Lösungen. — Auch Ammoniak löst die Amidodiimidobase nicht unerheblich auf, wesshalb sie durch stark überschüssiges Ammoniak aus den Lösungen ihrer Salze nicht oder bloss theilweise gefällt wird.

Wir waren im späteren Verlauf der Untersuchung bemüht, stickstoffreie Oxynaphtaline u. a. auch aus Salzen des Triamidonaphtols zu erhalten und sei der über das betreffende Ausgangsmaterial gemachten Erfahrungen schon hier gedacht.

Die Amidodiimidobase wird durch Zinn und Salzsäure farblos aufgenommen, besser hält man sich an die Reductionslösung des Trinitronaphtols. Gehörig concentrirt, lässt sie in zu Warzen vereinigte Prismen anschiessen — offenbar das schon von Eckstrand beschriebene Zinn — Triamidonaphtoldoppelsalz

$$[C_{10}H_4(OH)(NH_2)_3 . 3HCl + SnCl_2 + H_2O].$$

Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte und im Strom dieses Gases sehr stark eingeengte Lösung lieferte feine, weisse Nädelchen, welche, wie auch ihre Lösung an der Luft rasch roth sich färbten und voraussichtlich das Chlorhydrat des Triamidonaphtols gewesen sind.

Etwas beständiger und für die Analyse greifbar ist das

Schwefelsäure-Triamidonaphtol $C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}OH\\(NH_2)_3\end{matrix}\right.H_2SO_4+H_2O$.

Bei 125° getrocknete Substanz gef. 11.29, ber. 11.15 pCt. Schwefel; schwefelsäuretrockne Verbindung gef. 6.35, ber. 5.90 pCt. Wasser.

Um dieses Sulfat zu erhalten, wird die wie üblich entzinnte Reductionslösung des Trinitronaphtols stark eingedampft und noch warm mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt; sie scheidet beim

Erkalten schwach gelbe, aus Schuppen gebildete Krusten ab, welche theils an den Wandungen des Gefässes sitzen, theils aufschwimmen. Die Krusten wurden mit wenig Wasser abgespült, scharf abgepresst und dann in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie etwas sich rötheten (Analyse s. o.). Einmal trocknes Sulfat ist ziemlich luftbeständig.

Von Wasser wird das Salz leicht gelöst, die Lösung färbt sich an der Luft roth rasch beim Schütteln, augenblicklich durch Eisenchlorid. Sodalösung bewirkt zunächst keine Fällung, doch dunkelt die Flüssigkeit rasch und setzt rothbraune Flocken — offenbar Amidodimidonaphtol — ab.

Unsere Versuche, um aus den besprochenen Amido- und Amidodiimidosubstanzen ein Dioxynaphtochinon zu erlangen, sollen, da sie nicht zum Ziel führten, blos kurz erwähnt werden.

Durch Bromwasser entsteht in Salzlösungen des Amidodiimidonaphtols eine lichtbraune, pulverige Fällung, welche acide Eigenschaften zeigt und in Lauge rothbraun aufgeht, indessen reichlich Stickstoff enthält.

Verdünnte Salzsäure wirkt auf das Amidodiimidonaphtol erst gegen 150—160° ein, dabei entsteht reichlich Salmiak und ein dunkelbrauner immer noch stickstoffhaltiger Absatz. Dasselbe gibt von den bei 180—200° erhaltenen dunkeln Produkten, welche sich in Alkalien nur noch spurweise lösten, wogegen die zuvor erwähnte Substanz grossentheils und unter brauner Farbe aufgenommen wurde. Durch überschüssige Säuren fielen braune stickstoffreiche Flocken heraus.

Aehnliche Reactionen wie die Salzsäure veranlassten bei etwas höherer Temperatur auch Wasser und Essigsäure.

Durch Sodalösung wurde das Amidodiimidonaphtol bei 100—110° noch nicht afficirt; nach längerem Erhitzen auf 140° war reichlich Ammoniak und ein dunkler stickstoffhaltiger Körper entstanden, welcher dem durch Salzsäure bei 160° erhaltenen Produkte glich. Ob hier nicht etwa eine isomere Amidonaphtalinsäure vorliegt, ist noch zu untersuchen. Oberhalb 170° veranlasste die Sodalösung nur noch spurweise in Lauge lösliche Substanzen.

Ebenso unerquicklich wie die Ergebnisse mit der Amidodiimidobase waren diejenigen mit dem Triamidonaphtol bez. dessen Sulfat. Die Reactionsprodukte enthielten insgesammt Stickstoff.

Auch Versuche um unter zuvoriger Darstellung von Diazosubstanzen ein Dioxychinon zu erlangen, haben bis jetzt kein brauchbares Resultat ergeben, sind indessen noch keineswegs abgeschlossen.

Wir waren bei unsern Versuchen von der Ansicht ausgegangen, dass die Stellung der Wasserstoffsubstituenten im Molecul des α-Dioxynaphtochinons und der Naphtopikrinsäure sowie ihrer Amidoderivate eine übereinstimmende sein. Nach den sonst vorliegenden Erfahrungen

(Diimidonaphtol, Amidodiimidonaphtol) hätte ein derartiges Amidodiimidonaphtol leicht in das α-Dioxychinon übergehen sollen. Da eine solche Metamorphose nicht herbeizuführen war, so mussten wohl die Nitrogruppen im Molekül der Naphtopikrinsäure auf beide Hälften des Kohlenstoffskeletts vertheilt sein. Wirklich lieferte die Oxydation des trinitrirten Naphtols nicht Phtalsäure sondern Nitrophtalsäure.

Wir haben die Naphtopikrinsäure in alkalischer Lösung und auf dem Wasserbade durch Kaliumpermanganat oxydirt, das überschüssige Permanganat wurde durch Eisenvitriol zerstört und den Niederschlag, welcher auch harzige Produkte enthielt, abfiltrirt, worauf wir das gelbe Filtrat nach zuvoriger Uebersäurung wiederholt bez. bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirten. In der wässerigen Flüssigkeit befand sich reichlich Oxalsäure. Der Aether hinterliess einen gelben, honigartigen Rückstand, aus dem beim längern Stehen krystallinische Substanz sich abschied, welche aus Eisessig reinkrystallisirt und dabei in hübschen, schwach gelblichen Prismen erhalten wurde. Sie enthielt reichlich Stickstoff, wurde an der Luft feucht, löste sich leicht in Weingeist, ziemlich spärlich in kaltem Eisessig, blos spurweise in Chloroform auf und schmolz bei 213°. Es sind dies die Eigenschaften der zuerst von Faust[1]) dargestellten und später auch von A. de Aguiar[2]) untersuchten Nitrophtalsäure.

Um das Vorliegen dieser Säure noch mehr sicher zu stellen, wurde der syrupöse Aetherrückstand, welchen eine weitere Partie Naphtopikrinsäure geliefert hatte, in ammoniakalischem Wasser aufgenommen und mit Chlorbarium versetzt, dadurch fiel sehr reichlich gelbliches Pulver heraus, welches sich beim anhaltenden Kochen mit vielem Wasser grossentheils löste und aus der Lösung beim Erkalten in kleinen, gelblichen und lebhaft glänzenden Blättchen anschoss. Diese lieferten, scharf getrocknet, 40.04 pCt. Barium, berechnet für die Verbindung, $C_6H_3(NO_2)O_4Ba$, 39.60 pCt. Aus dem Salz abgeschiedene Säure schmolz bei 211°, während A. de Aguiar den Schmelzpunkt der Faust'schen Nitrophtalsäure zu 212° angiebt.

Es ist somit das Vorliegen gerade dieser Substanz sicher dargethan und muss demgemäss für das Vertheilungsverhältniss der verschiedenen Gruppen im Molekül des Trinitronaphtols die folgende Formel: $[H_3 . NO_2]C_4 = C_2 = C_4[(NO_2)_2OH . H]$ gesetzt werden.

Weitere Untersuchungen über Reactionsverhältnisse und Abkömmlinge der Naphtopikrinsäure sind im Universitätslaboratorium im Gange.

Zürich, Juli 1878.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 56. [2]) Diese Berichte V, 901.

437. J. Annaheim: Ueber Tetranitroxysulfobenzid.

(Eingegangen am 31. August.)

In diesen Berichten (IX, 660) habe ich gezeigt, dass man im Dinitroxysulfobenzid

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2OH \\ C_6H_3NO_2OH \end{matrix}\right\} SO_2$$

je zwei Atome Wasserstoff durch Brom oder Jod ersetzen kann, und habe deshalb schon damals die Ansicht ausgesprochen, es möchte vielleicht auch gelingen, ein Tetranitroxysulfobenzid darzustellen von der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2OH \\ C_6H_2(NO_2)_2OH \end{matrix}\right\} SO_2.$$

Die seither ausgeführten Versuche haben jene Vermuthung vollkommen bestätigt, wie aus nachfolgenden Resultaten zu ersehen ist.

Zur Darstellung der neuen Verbindung wird 1 Th. (150 g) trocknes Dinitroxysulfobenzid mit 3 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 (oder rother, rauchender Salpetersäure) übergossen und im Wasserbad auf 70—80° erhitzt. Nach 10—15 Minuten unterbricht man die Operation, giesst die Flüssigkeit in kaltes Wasser, filtrirt, wäscht aus und kocht den Rückstand mit der nöthigen Menge Pottasche, um das Kaliumsalz zu gewinnen, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen sich für die Reindarstellung von Tetranitroxysulfobenzid ganz vorzüglich eignet. Nach 24 Stunden sammelt man das ausgeschiedene Salz, krystallisirt einige Mal aus heissem Wasser um und zersetzt schliesslich die reine Kaliumverbindung mit Salzsäure. Um endlich den Körper für die Analyse vollkommen rein zu erhalten, wird noch in siedendem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.3476 g Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, ergaben CO_2 = 0.4302 g oder C = 0.11732 g = 33.75 pCt. C und ferner H_2O = 0.057 g oder H = 0.0063 g oder 1.81 pCt. H.

		Die Formel verlangt	gefunden
C_{12}	144	33.48	33.75
H_6	6	1.39	1.81
N_4	56	13.02	—
S	32	7.45	—
O_{12}	192	44.65	—
	430.		

Tetranitroxysulfobenzid ist ein fester, strohgelber Körper, schmeckt ausserordentlich bitter und schmilzt bei 253° (uncorr.); in höherer Temperatur verpufft er. In den meisten indifferenten Lösungsmitteln ist er fast unlöslich; am besten eignet sich für eine Krystallisation siedend heisses Wasser; aus der Lösung scheidet sich die Verbin-

dung in feinen, bis 3 mm langen Nadeln aus. Wenn die Krystalle von der wässerigen Flüssigkeit getrennt sind, thut man zur Vermeidung von Verlusten gut, die Mutterlauge noch mit ein Paar Tropfen Salzsäure zu versetzen, worauf eine neue Ausscheidung stattfindet; der Körper ist nämlich in ganz neutralem, kalten Wasser etwas löslich.

Tetranitroxysulfobenzid ist eine ziemlich starke Säure und zersetzt mit Leichtigkeit kohlensaure Alkalien. Von den Metallverbindungen wurden von mit nur das Kalium- und Natriumsalz dargestellt. Beide Körper krystallisiren ohne Krystallwasser.

a. Tetranitroxysulfobenzid-Kalium

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2OK \\ C_6H_2(NO_2)_2OK \end{matrix}\right\} SO_2$$

ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, röthlichgelben Krystallen ab; beim Erkalten verpufft es lebhaft.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0.4403 g Salz ergaben mit Schwefelsäure erhitzt 0.1513 g K_2SO_4 oder K = 0.06792 g oder K = 15.42 pCt.

II. 0.5348 g Substanz ergaben 0.182 g K_2SO_4 entsprechend 0.0817 g Kalium = 15.27 pCt.

	Verlangt	Gefunden	
Kalium	15.44 pCt.	15.42	15.27 pCt.

b. Tetranitroxysulfobenzid-Natrium

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2ONa \\ C_6H_2(NO_2)_2ONa \end{matrix}\right\} SO_2$$

ist sowohl in kaltem wie heissem Wasser sehr leicht löslich und man erhält aus sehr concentrirten Lösungen erst nach längerer Zeit mikroskopische, gelbe Krystalle. Beim Behandeln mit Schwefelsäure wurden erhalten:

I. aus 0.3058 g Substanz 0.0914 g Na_2SO_4 oder = 0.0296 g Na = 9.68 pCt.;

II. aus 0.2574 g Substanz 0.0762 g Na_2SO_4 oder = 0.02468 g Na = 9.59 pCt.

	Verlangt	Gefunden	
Natrium	9.70 pCt.	9.68	9.59 pCt.

Unter gewissen Umständen scheint sich übrigens noch ein anderes, sehr gut krystallisirendes Natriumsalz mit Krystallwasser zu bilden, in einem Fall erhielt ich nämlich bis 1 cm grosse, octaëdrische Krystalle, die aber leider verwitterten, bevor ich meine Analyse vornehmen konnte.

Eigenthümlich ist das Verhalten der neuen Verbindung zu Eisessig. Tetranitroxysulfobenzid ist nämlich in siedendem Eisessig ausserordentlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten fast wieder vollständig in ausgezeichnet schönen Krystallnadeln ab. Ich

wollte anfangs diese Eigenschaft zur Reinigung des Nitrokörpers benützen und entdeckte erst später, dass die Essigsäure mit in die Verbindung eingeht. Beim Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle auf 130° ergiebt sich ein Verlust von 21.98 pCt. Eine Doppelverbindung mit 2 Molekülen Fettsäure würde eine Gewichtsabnahme von 21.81 pCt. ergeben. Eine Acetylverbindung liegt nicht vor.

Zum Schluss führe ich an, dass der Nitrokörper mit Zinn oder Salzsäure leicht in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt werden kann.

Winterthur, den 29. August 1878.

Laboratorium der Industrieschule.

---

438. H. B. Hill: Zur Harnsäureformel.

(Eingegangen am 4. September.)

In einer von C. F. Mabery und mir in dem elften Heft, S. 1329 dieser Berichte veröffentlichten Mittheilung über die Dimethylharnsäure wurde die Gleichartigkeit der vier in der Harnsäure vorhandenen Wasserstoffatome gefolgert und zugleich die Bemerkung hinzugefügt, dass nur zwei von den verschiedenen, für die Harnsäure vorgeschlagenen Structurformeln dieser Annahme entsprechen. Von diesen zwei Formeln war eine die bekannte Medicus'sche, die andere eine alle Thatsachen auf noch einfachere Weise erklärende Formel, die, soweit mir beim Absenden unserer Schrift bekannt, nur in der zehnten Auflage des Lehrbuchs von Fittig zu finden war. Hr. Willgerodt hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass ich in dieser Beziehung im Irrthum war, und ich glaube die mir hierdurch auferlegte Pflicht, unsere Angabe zu berichtigen, am besten dadurch zu erfüllen, dass ich den an uns gerichteten Brief mit Zustimmung des Verfassers im Auszuge folgen lasse:

„Nach dieser Veröffentlichung erlaube ich mir, Ihnen die Mittheilung zu machen, dass ich die von Fittig gegebene Formel als die meinige ansprechen muss. Schon im Sommersemester 1877 habe ich diese Formel in meinen Vorlesungen über organische Chemie an der hiesigen Universität gelehrt, und ich kann diese Behauptung durch meine Schüler beweisen. — Weiter muss ich Ihnen noch mittheilen, dass ich es nicht versäumt habe, meine Harnsäureformel drucken zu lassen und zwar in einem von mir erschienenen Werke über allgemeine Formeln der Chemie. Dieses Werk übergab ich gleich nach Ostern 1877 der Winter'schen Verlagsbuchhandlung in Heidelberg und schon am 15. Mai 1877 wurde mir von Winter der Verlagscontract unterzeichnet zugestellt. Die Vollendung meiner Schrift wurde von Winter bis

Neujahr 1878 verzögert; sie trägt somit eigentlich mit Unrecht die Jahreszahl 1878, denn schon am 14. September 1877 erhielt ich die erste Correctur des ersten Bogens. Ich erlaube mir Sie auf mein Werk: „Die allgemeinsten chemischen Formeln, ihre Entwicklung und Anwendung zur Ableitung chemischer Verbindungen; Heidelberg, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung" aufmerksam zu machen. Auf Seite 137 ist die von mir aufgestellte Harnsäureformel gegeben. Ein näheres Eingehen auf die von mir dort verzeichneten Structurformeln wird sicherlich einen Jeden belehren, weshalb ich die Medicus'sche Formel nicht beibehalten habe. Vergleichen Sie nur meine Harnsäureformel mit den auf Seite 138 stehenden Formeln der Uroxansäure, des Xanthins, des Theobromins, Caffeïns und des Guanins. Die Sache scheint mir Bedeutung genug zu haben, dass festgestellt werde, ob die von Fittig gegebene Formel (die sich in einer unten angefügten Bemerkung findet) von Fittig selbst aufgestellt ist oder ob er sie von mir entnommen hat."

---

439. O. R. Jackson und H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 4. September.)

Bei der Darstellung der Mucobromsäure verfuhren wir zuerst genau nach den Vorschriften von Schmelz und Beilstein und von Limpricht, und liessen das Brom allmählich zu der unter Wasser befindlichen Pyroschleimsäure fliessen, erhielten jedoch nach dieser Methode nur etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an Mucobromsäure, während bedeutend mehr als die berechnete Menge Brom zugesetzt werden müsste, um die Reaction zu Ende zu führen.

Später fanden wir, dass die Ausbeute sich unter Anwendung von wenig mehr als dem berechneten Gewichte Brom, leicht bis auf 70 pCt. der theoretischen erhöhen lässt, wenn man das Brom möglichst rasch ohne abzukühlen einfliessen lässt, die durch die eintretende Reaction fast bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine Viertelstunde im Sieden erhält, und alsdann zur Krystallisation über freiem Feuer eindampft. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure war rein weiss, schmolz bei 120—121° und gab bei der Analyse die von der Mucobromsäure geforderten Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
C	18.75	18.60
H	1.02	0.77.

Da die Salze der Mucobromsäure ihrer Unbeständigkeit wegen von Schmelz und Beilstein nicht näher untersucht worden sind, war es uns wünschenswerth, die Beständigkeit dieser Salze etwas

genauer zu prüfen; wir haben daher die Baryt- und Silbersalze dargestellt.

Wird Mucobromsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryt verrieben, so bildet sich ein leichtlösliches Barytsalz, dessen Lösung sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit unter Bildung eines flockigen Niederschlags bräunlich färbt. Beim Kochen bildet sich, ohne Entwickelung von Bromacetylen, ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger, stechend riechender Körper, der Silberoxyd spiegelnd reducirt; bei 50—60° geht jedoch diese Zersetzung so langsam vor sich, dass eine bei dieser Temperatur bereitete Lösung, bei raschem Abkühlen unter fleissigem Umrühren zu einem Brei von weissem, rhombischen Täfelchen erstarrt. Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz enthält meistens etwas beigemengte Mucobromsäure, welche sich leicht durch Waschen mit Aether entfernen lässt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert kaum an Gewicht bei 100°, wenige Grade darüber färbt es sich braun unter Verbreitung des oben erwähnten stechenden Geruchs.

Das im Vacuum getrocknete Salz ergab:

	Ber. für $Ba(C_4HBr_2O_3)_3$	Gefunden	
Ba	21.04	20.82	20.77.

Das Silbersalz lässt sich leicht aus der kalt bereiteten Lösung des Kalksalzes durch Zusatz von salpetersaurem Silber darstellen. Es fällt in Gestalt feiner, verfilzter Nadeln nieder, die auch im kalten Wasser ziemlich leicht löslich sind, sich bei zerstreutem Licht rasch dunkel färben, und beim Uebergiessen mit Alkohol oder beim Erwärmen mit Wasser sich sogleich unter Abscheidung von Bromsilber und etwas metallischem Silber zersetzen.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

	Ber. für $AgC_4HBr_2O_3$	Gefunden	
Ag	29.59	29.70	29.56.

Der Aethyläther lässt sich leicht durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure und Fällen mit Wasser als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Mehrmals aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er schöne, weisse, rhombische Säulen, die bei 50—51° schmelzen, und in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich sind. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

	Ber. f. $C_4HBr_2O_3.C_2H_5$	Gefunden	
C	25.17	25.21	25.05
H	2.10	2.18	2.18.

Wird Mucobromsäure mit überschüssigem Phosphorpentabromid auf 110—115° erwärmt und das Reactionsprodukt mit Wasser zersetzt, so fällt ein schweres, röthlich gefärbtes Oel nieder, das in einer Kältemischung nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die erhaltenen

Krystalle sind sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, lassen sich jedoch ohne alle Schwierigkeit durch Ausfrieren aus Alkohol reinigen. Auf diese Weise erhielten wir lange, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 53—54° schmolzen und sich bei der Analyse als Brommucobromsäure erwiesen.

	Ber. für $C_4HBr_3O_2$	Gefunden	
C	14.96	15.41	—
H	0.31	0.63	—
Br	74.77	74.89	74.89.

Die Brommucobromsäure $C_4HBr_3O_2$ löst sich in Alkalien unter Zersetzung und merkwürdigen Farbenerscheinungen, die man am besten erhält, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure in verdünntes Barytwasser eintropfen lässt. Es wird sogleich eine tiefindigoblaue Lösung erhalten, die rasch in's Grüne und endlich in's Röthlichgelbe übergeht und es bildet sich dabei ein gelber Niederschlag, und die Lösung enthält viel Brombarium.

Die Bildung der Brommucobromsäure $C_4HBr_3O_2$ scheint ganz entschieden für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu sprechen; eine weitere Bestätigung erhielten wir bei der Einwirkung von Acetylchlorid. Mucobromsäure wurde mit überschüssigem Acetylchlorid einige Zeit auf 120° erhitzt, und das bei Zusatz von Wasser niederfallende, bald krystallinisch erstarrende Oel durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. In Alkohol, Aether und Chloroform ist die Verbindung leicht löslich; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt sie als ein Oel zurück, das allmählich in langen, verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 53—54° krystallisirt. Eine Verbrennung ergab:

	Ber. für $C_4HBr_2O_3.C_2H_5O$	Gefunden
C	24.00	24.36
H	1.33	1.59.

Nachdem wir die Bildung der Malonsäure durch die Einwirkung von überschüssigem siedenden Barytwasser auf die Mucobromsäure constatirt halten[1]), versuchten wir durch die Anwendung von geringeren Mengen Barytwasser zu Zwischenprodukten zu gelangen, die uns weitere Aufschlüsse über den Gang der Reaction geben möchten; aber erst durch die Einwirkung von kaltem Barytwasser ist es uns gelungen, eine solche zu erhalten.

Trägt man reine Mucobromsäure in einen Brei von Barytkrystallen, wie man ihn durch rasches Abkühlen einer heissgesättigten Lösung erhält, nach und nach ein, so löst sie sich zuerst klar auf, unter allmählichem Verschwinden der Barytkrystalle, bald aber fängt die Ausscheidung eines krystallinischen Barytsalzes an. Nachdem so viel

[1]) Diese Berichte XI, 289.

Mucobromsäure zugesetzt worden ist, dass ein Molekül auf anderthalb Moleküle Barythydrat kommt, lässt man eine halbe Stunde stehen und filtrirt alsdann die ausgeschiedenen Krystalle ab.

Das so gewonnene Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die, an der Luft getrocknet, im Vacuum über Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren. Die im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die genau für dibromacrylsauren Baryt stimmen.

	Ber. für $Ba(C_3HBr_2O_2)_2$	Gefunden		
Ba	23.03	22.95	23.15	23.05
C	12.10	12.14	12.19	—
H	0.34	0.80	0.82	—

Das Silbersalz, aus dem Barytsalz oder auch aus der unten beschriebenen freien Säure gewonnen, bildet lange, breite Nadeln, die sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen.

	Ber. für $AgC_3HBr_2O_2$	Gefunden	
Ag	32.05	32.18	32.20
C	10.69	10.87	—
H	0.30	0.49	—
Br	47.47	47.14	—

Das Bleisalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, und bildet breite, rhombisch-blättrige Krystalle, die zur Analyse im Vacuum getrocknet werden.

	Ber. für $Pb.(C_3HBr_2O_2)_2$	Gefunden	
Pb	31.13	31.05	31.27
C	10.82	10.86	—
H	0.30	0.79	—

Das reine, mehrmals umkrystallisirte Barytsalz wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert, und die freie Säure mittelst Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine schön krystallinische Säure, die, zweimal aus Benzol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 83—84° zeigten, welcher auch nach längerem Erhitzen auf höherer Temperatur unverändert blieb. Sie bildet kleine, rhombische Säulen, die fast geruchlos sind, und stark blasenziehend wirken, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht, in Benzol etwas schwerer löslich. Mit Wasser übergossen, schmilzt sie zu einem farblosen Oel, das sich in mehr Wasser auflöst. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur langsam. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

	Ber. für $C_3H_2Br_2O_2$	Gefunden		
C	15.65	16.04	16.08	—
H	0.87	0.95	0.99	—
Br	69.56	70.15	70.53	70.33

Die mit wenig Wasser geschmolzene und nach theilweiser Erstarrung gut abgepresste Säure zeigte wieder denselben Schmelzpunkt, und hatte ihre Zusammensetzung nicht geändert (gefunden 70.20 und 70.23 pCt. Brom).

Mit überschüssigem Barytwasser gekocht, lieferte diese Säure, unter Bromacetylenentwicklung und Abscheidung von kohlensaurem Baryt, malonsaurem Baryt, und zwar als Mittel von zwei Versuchen 49 pCt. der berechneten Menge, während wir früher aus der Mucobromsäure 46 pCt. der berechneten erhielten.

Dieser leichten Bildung der Malonsäure zufolge ist es nicht unwahrscheinlich, dass unsere Säure die β-Dibromacrylsäure ist. Da Wallach und Reincke[1]) vor einiger Zeit Versuche zur Darstellung dieser Säure angestellt haben, werden wir vorläufig weitere Mittheilungen ihrerseits erwarten und zunächst versuchen, ob die von Wallach und Hunäus[2]) beschriebene β-Dichloracrylsäure sich aus der Mucochlorsäure bei gleicher Behandlung erhalten lässt.

Wird die von dem dibromacrylsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether umgeschüttelt, so erhält man eine in langen, monoklinen Prismen krystallisirende, bei 104° schmelzende Substanz, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich ist, und die sich am besten aus heissem Benzol umkrystallisiren lässt. Gleichzeitig wird eine kleine Menge leichter, löslicher, langer, weicher Nadeln erhalten, die zwischen 50° und 70° schmelzen.

Diese, bei 104° schmelzende Substanz lässt sich auch nach häufig wiederholtem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht weiter zerlegen, enthält jedoch zwei verschiedene Säuren, von denen die eine, die oben beschriebene, bei 83—84° schmelzende Dibromacrylsäure ist, die zweite, eine in reinem Zustande noch nicht abgeschiedene Säure, die sich aus der Dibromacrylsäure durch Bromwasserstoffabspaltung bildet und ihrer Eigenschaften wegen als Brompropiolsäure betrachtet werden muss. Wir hätten unsere diese Verbindung betreffenden, noch sehr unvollkommenen Versuche noch nicht veröffentlicht, wenn der Eine von uns nicht durch Veränderung des Wohnortes an weiterer Betheiligung an dieser Arbeit verhindert wäre.

Wird der bei 140° schmelzende Körper mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Bromacetylen und Kohlensäure. Aus einer kaltgesättigten, wässerigen Lösung fällt Bleizucker einen krystallinischen Niederschlag von dibromacetylsaurem Blei

	Gefunden	Berechnet
Pb	31.25	31.13.

Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt in der Kälte erhielten

[1]) Diese Berichte X, 2128.
[2]) Ebendaselbst X, 557.

wir neben dibromacrylsaurem Baryt ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Barytsalz, welches wir durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, und zuletzt durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether zu reinigen suchten. Auf diese Weise erhielten wir ein in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz, das im Vacuum über Schwefelsäure verwitterte und alsdann Zahlen gab, die annähernd zu brompropiolsaurem Baryt passten.

	Ber. f. $Ba(C_3BrO_2)_2$	Gefunden
Ba	31.63	31.84
C	16.63	15.52
H	—	0.55.

Das lufttrockene Salz verlor über Schwefelsäure 4.30 pCt. Wasser, während die Formel $Ba(C_3BrO_2)_2 . H_2O$ 3.99 pCt. verlangt.

In trocknem Zustande verpufft das Salz bei etwa 125° unter Kohlenabscheidung. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Bromacetylen und Kohlensäure, und es bildet sich kohlensaurer Baryt. Seine wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber unter Kohlensäureentwicklung einen weissen Niederschlag, der mit verdünnten Säuren Bromacetylen entwickelt. Beim Erwärmen dieses Silbersalzes mit Wasser zersetzt es sich schon unter 100° mit scharfem Knall unter reichlicher Abscheidung von Kohle; wird zu diesem Versuche eine irgend erhebliche, 30 bis 50 mg betragende Menge angewandt, so wird das Probirröhrchen unter heftiger Explosion zertrümmert. Beim Auswaschen färbt es sich gelblich, und beim Trocknen scheint es sich langsam zu zersetzen. In trocknem Zustand verpufft es bei 75°. Eine Silberbestimmung in der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab: Ag = 49.05 pCt., während die Formel AgC_3BrO_2 42.19, die Formel AgC_2Br 50.94 pCt. Silber verlangt.

Unsere Versuche zur Darstellung der freien Säure haben uns bis jetzt zu keinen bestimmten Resultaten geführt. Aus dem in Alkohol leicht löslichen Barytsalz lässt sich eine zwischen 55° und 65° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, an der Luft sich rasch verflüchtigende Säure erhalten; beim Umkrystallisiren konnten wir jedoch keinen constanten Schmelzpunkt erreichen.

Wird diese, bei etwa 60° schmelzende Säure mit der bei 83—84° schmelzenden Dibromacrylsäure zu etwa gleichen Theilen vermischt, und in wenig Aether gelöst, so bleiben beim Verdunsten des Aethers Krystalle zurück, die ohne alle Reinigung bei 102—103° schmelzen; wird dagegen die bei 83—84° schmelzende Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst, und die Lösung nach einiger Zeit wieder angesäuert, so erhält man beim Ausschütteln mit viel Aether nur die bei 104° schmelzende Verbindung, während viel Brombarium in der Lösung enthalten ist.

Die von uns ausgeführten Analysen des bei 104° schmelzenden

Körpers stimmen auch ziemlich gut für gleiche Moleküle der Bibromacrylsäure und Brompropiolsäure überein.

	Ber. f. $C_6H_3Br_3O_4$		Gefunden	
C	19.00	19.43	19.54	—
H	0.79	1.05	1.09	—
Ba	63.33	63.84	63.06	63.66.

Dass die von uns früher bei der Bildung der Malonsäure gefundene Ameisensäure bei dieser sich in der Kälte vollziehenden Reaction abgespalten wird, haben wir dadurch festgestellt, dass wir die angesäuerte, durch Ausschütteln mit Aether von der bei 104° schmelzenden Verbindung möglichst befreite Lösung der Destillation unterwarfen. In dem sauren Destillat konnten wir leicht die Gegenwart von Ameisensäure durch qualitative Reactionen, sowie durch die Analyse des Bleisalzes constatiren.

	Gefunden	Berechnet
Pb	69.06	69.69.

Bei der Einwirkung von Barythydrat auf die Mucobromsäure wird also zunächst Ameisensäure gebildet nach der Gleichung

$$C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + CH_2O_2.$$

Beim Kochen geht diese zum Theil in die Malonsäure über,

$$C_3H_2Br_2O_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4 + 2HBr,$$

zum Theil wird sie in Bromacetylen und Kohlensäure gespalten

$$C_3H_2Br_2O_2 = C_2HBr + HBr + CO_2,$$

wahrscheinlich mit der vorhergehenden Bildung der Brompropiolsäure

$$C_3H_2Br_2O_2 = C_3HBrO_2 + HBr,$$

welche letzteren leicht in Kohlensäure und Bromacetylen zerfällt.

Aus den oben angeführten Thatsachen lässt sich kein bestimmter Schluss über die Constitution der Mucobromsäure ziehen, so lange die Natur der von uns erhaltenen Dibromacrylsäure unbekannt bleibt; wird sie gleich der β-Säure angenommen, so scheint uns die an sich unwahrscheinliche Formel

$$CBr_2 \equiv C \equiv \overset{\overset{OH}{|}}{C} \cdots COOH$$

die von uns beobachteten Zersetzungen am einfachsten zu erklären.

Cambridge, Harvard-College, Juli 1878.

---

440. H. Vohl: Analyse der Mineralquelle „Marienbrunnen" zu Huckstelle, Gemeinde Sümmern, bei Iserlohn (Provinz Westphalen).

(Eingegangen am 1. September.)

Die Mineralquelle „Marienbrunnen" wurde 1855 von J. D. Hombeck auf seiner Besitzung zu Huckstelle aufgefunden.

Die damalige Untersuchung ergab in 16 Unzen Wasser an festen Bestandtheilen 2.594 Gran, worunter sich 0.427 Gran doppelt kohlen-

saures Eisenoxydul vorfanden. Der Rest des festen Rückstandes bestand aus Erdsulfaten neben Chloralkalien.

Das mir vom Eigenthümer in gutversiegelten Flaschen zugesandte Wasser war kaum bemerkbar getrübt.

Der Geschmack des Wassers ist eisenartig, astringirend.

Das specifische Gewicht wurde vermittelst des Piknometers bei + 15° R. bestimmt. Zwei Bestimmungen ergaben: 1.000568 und 1.000571, also im Mittel 1.000569.

8004.544 g dieses Wassers hinterliessen in der Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und bei 100° C. getrocknet, 1.8945 g festen, gelben Rückstand. Letzterer erlitt einen Glühverlust von 0.2343 g.

Demnach enthalten 100,000 Theile Marienbrunner Mineralwasser 23,688 Theile feste (bei 100° C. getrocknete) Bestandtheile, deren Zusammensetzung die nachfolgende ist:

Natron	4.6889
Kali	0.0149
Kalk	2.1468
Magnesia	1.0034
Lithion	0.0002
Eisenoxydul	2.0110
Manganoxydul	0.0108
Kieselsäure	0.1088
Chlor	3.6660
Brom und Jod	Spuren
Schwefelsäure	3.1146
Phosphorsäure	Spuren
Kohlensäure	3.5520
Organische Substanzen	Spuren
Wasser und Verlust	3.3710
	23.6884.

Das Marienbrunner Wasser hat demnach den Charakter eines Eisen- oder Stahlwassers.

Cöln, im Juli 1878.

---

441. H. Vohl: Analyse des Ofner Rákóczy-Bitterwassers.

(Eingegangen am 1. September.)

Das Untersuchungsobject wurde am 18. Juni 1877, nachdem vorher das Wasser der Quelle vollständig ausgepumpt worden war und nachdem sich der Brunnenschacht wieder mit frischem Wasser gefüllt hatte, unter behördlicher Aufsicht geschöpft, die Flaschen mit dem betreffenden Amtssiegel verschlossen und mir zugesandt.

Das Rákóczy-Bitterwasser wurde im Jahre 1876 von Joh. Mólnar und 1877 (Anfangs) von Charles R. C. Tichborn analysirt.

Ich stelle die Resultate dieser Analytiker neben meine analytischen Ergebnisse auf, um den Beweis zu liefern, welchen verhältnissmässig erheblichen Fluctuationen diese Quelle bezüglich ihres Gehaltes an wirkenden Mineralsubstanzen unterworfen ist. In 10,000 Theilen:

	Mólnar 1876	Tichborn 1877 (Anfangs)	Vohl 1877 (Mitte)
Schwefelsaures Magnesia	238.9200	250.37	253.4480
Schwefelsaures Natron	197.3110	208.28	211.9640
Schwefelsaurer Kalk	63.1950	66.76	70.6600
Schwefelsaures Lithion	1.5320	2.07	1.9890
Schwefelsaures Kali	0.6340	0.67	0.9760
Chlornatrium	21.6800	23.14	27.5300
Bromnatrium	0.0760	0.074	0.0788
Jodnatrium	—	—	0.0062
Fluornatrium	—	Spuren	Spuren
Kohlensaures Natron	4.1060	4.34	0.2933
Kohlensaurer Kalk	6.6110	7.00	1.2246
Kohlensaures Eisenoxydul	0.5090	0.539	0.4888
Thonerde	0.4840	0.27	0.3067 (phosphorsaure)
Kieselsäure	0.2600	0.516	0.5608
Schwefelsaures Ammoniak	—	0.703	—
Wasser und Verlust	—	—	1.8408
Mineralsubstanzen in Summa	535.3180	564.00	571.3670

Das specifische Gewicht fand ich als Mittel von 5 Bestimmungen bei + 15° R. = 1.04836.

Cöln, im August 1878.

---

442. S. Gabriel und A. Michael: Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride.

V. Mittheilung.

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

III. Derivate der Phtalylpropionsäure.

1) Phtalylpropionsäure gegen Schwefelsäure.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure bildet sich, wie wir früher[1]) angegeben haben, Ortho-Tribenzoylenbenzol; es schien uns von Interesse zu versuchen, wie sich Phtalylpropionsäure unter ähnlichen Bedingungen verhalten würde.

[1]) Diese Berichte X, 1557; XI, 1007.

Zu dem Ende wurde Phtalylpropionsäure in concentrirter Schwefelsäure gelöst; die Lösung färbt sich auf dem Wasserbad erhitzt dunkel, und Kohlensäure entweicht beim Schütteln; wenn die Gasentwicklung vorüber ist, wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei eine gelbe Emulsion entsteht, aus der sich beim Rühren braune, bald erhärtende Klümpchen abscheiden; diese werden durch Kochen mit verdünntem Weingeist von anhängendem Farbstoff befreit und darnach in heissem, concentrirtem Alkohol gelöst; beim Erkalten des letzteren scheiden sich Krystallgruppen von farblosen, atlasglänzenden Nadeln ab, welche bei 235—237° schmelzen. Sie gaben bei 120° getrocknet und analysirt folgende Zahlen:

	Gefunden		Theorie
C	79.50	79.84	79.47
H	4.83	4.83	4.64.

Die theoretischen Zahlen beziehen sich auf die Formel

$$C_{20}H_{14}O_3,$$

und die Entstehung eines Körpers von dieser Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Phtalylpropionsäure}}{2C_{11}H_8O_4} - 2CO_2 - H_2O = C_{20}H_{14}O_3.$$

Die Verbindung ist unlöslich in Säuren und wässrigen Alkalien; durch schmelzendes Alkali scheint sie angegriffen zu werden unter Bildung einer Säure, welche indess aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde.

Um die Bildung des Körpers $C_{20}H_{14}O_3$ zu erklären, kann man annehmen, dass aus der Phtalylpropionsäure zunächst durch Abspaltung von Kohlensäure ein Diketon, das Phtalyläthyliden entsteht:

$$C_6H_4:(CO)_2:C_2H_3.COOH - CO_2 = C_6H_4:(CO)_2:C_2H_4.$$

Zwei Moleküle des letzteren treten alsdann durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammen, vielleicht nach folgendem Schema:

$$CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}C\boxed{OH_2}C_2H_2\left\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4,$$

in ähnlicher Weise, wie sich der Uebergang des Acetons C_3H_6O in Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ vollzieht. Wir haben es versucht die angenommene Molecularformel $C_{20}H_{14}O_3$ durch Dampfdichtebestimmung zu rectificiren, aber ohne Erfolg, indem die Substanz im Quecksilberdampf nicht völlig vergast, im Schwefeldampf unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird.

2) Phtalylpropionsäure gegen Natriumamalgam.

Dass bei Auflösung von Phtalylpropionsäure in kalter Natronlauge durch Wasseraufnahme ein intermediäres Produkt der Formel:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.C_2H_4.COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

d. h. Benzoylpropioncarbonsäure gebildet werde, haben wir bereits an anderem Orte [1]) angenommen; wir haben diese Säure nicht isolirt, da sie ungemein löslich und wenig krystallisationsfähig zu sein scheint; aber das Verhalten jener Lösung gegen nascirenden Wasserstoff setzt die Existenz der fraglichen Substanz ausser Zweifel.

Lässt man nämlich die alkalische Lösung von Phtalylpropionsäure mit zweiprocentigem Natriumamalgam einige Stunden in Berührung, so erhält man eine Flüssigkeit, welche auf Säurezersatz sich milchig trübt und dann beim Reiben mit einem Glasstab Krystalle abscheidet; diese werden durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt und stellen farblose, glasglänzende Nadeln dar, welche sich mässig in heissem, wenig in kaltem Wasser und leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen; die neue Verbindung erweicht bei 135°, schmilzt bei 140°, löst sich leicht in alkalische Flüssigkeiten und vertreibt die Kohlensäure aus Carbonaten; sie ist also eine Säure.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	64.56	64.08
H	5.06	4.85.

Hiernach kommt dem Körper die Formel

$$C_{11} H_{10} O_4$$

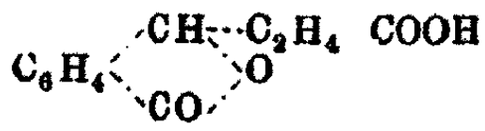
zu, und zwar ist er eine einbasische Säure, wie aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht, welches sich aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung des Ammoniumsalzes nach einiger Zeit als eine weisse, körnig krystallinische Fällung abscheidet:

	Gefunden	Berechnet
Ag	34.21	34.50.

Dem entsprechend enthält das Bariumsalz (aus der Menge Barium berechnet, welche von einer gewogenen Menge der Säure in Berührung mit überschüssigem, aufgeschlämmtem Bariumcarbonat gelöst worden war):

Ba 25.84 [2]) ber. 25.05.

Hieraus und nach Massgabe des unter ähnlichen Bedingungen bei der Phtalylessigsäure Beobachteten ergiebt sich, dass die Formel $C_{11} H_{10} O_4$ aufzulösen ist in



d. h. dass ein inneres Anhydrid der Benzhydrylpropioncarbonsäure vorliegt.

[1]) Diese Berichte XI, 1015.

[2]) Das etwas zu hohe Resultat erklärt sich durch die merkliche Löslichkeit des Bariumcarbonates in Wasser; überdies war aus Versehen das überschüssige Bariumcarbonat länger als nöthig ausgewaschen worden.

In der That lässt sich die Bindung zwischen den Seitenketten aufheben und ein Bariumsalz der Benzhydrylpropioncarbonsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH.OHC_2H_4.COOba\\COOba\end{cases}$$

gewinnen, wenn man das Anhydrid mit Barytwasser kocht, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt, und die klare Lösung mit Alkohol fällt. Die Analyse eines solchen Salzes mit einer aus Mangel an Material zu einer völlig genauen Bestimmung nicht ausreichenden Menge ausgeführt gab ca. 35 pCt. Ba statt 38.13 pCt. Ba.

IV. Derivate des Benzylidenphtalyls.

1) Ammoniak gegen Desoxybenzoïncarbonsäure.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass Desoxybenzoïncarbonsäure durch Einwirkung von Ammoniak allmählich in eine stickstoffhaltige Verbindung übergeht. Um diesen Körper rein zu gewinnen, erhitzt man die Lösung der obigen Säure in Ammoniak etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfende Ammoniak ersetzt. Den in Ammoniak unlöslich gewordenen, harzigen Rückstand löst man in heissem Alkohol, aus dem sich beim Erkalten ein krystallisirter Körper abscheidet; dieser wird unter Anwendung von Thierkohle zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse der so erhaltenen Verbindung gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$
C	81.40	81.45
H	5.24	4.98
N	7.01	6.34

Sie stellt hellgelbe Blättchen dar, welche bei 182—183° schmelzen, ist in heissem Wasser unlöslich und wird von sauren oder alkalischen Lösungen selbst nicht beim Erwärmen angegriffen.

Die Bildung dieses neutralen Körpers aus der Desoxybenzoïncarbonsäure verläuft gewiss in zwei Stadien, welche durch folgende Gleichungen verständlich werden:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}C.(NH).CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}C.(NH).CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}C\,\text{---}\,CH_2.C_6H_5\\ \\ CO\,\text{---}\,N\end{cases}$$

Die neue Verbindung ist demnach als das glycolimidartige Anhydrid der Imidodesoxybenzoïncarbonsäure aufzufassen, und die Entstehung eines derartigen Körpers in der Kälte würde sich aus der merkwürdigen Condensationsfähigkeit der aromatischen Orthoverbindungen erklären lassen.

V. Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure.

Die Herstellung von Ketonen durch Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure einerseits und auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure andrerseits liess es uns wünschenswerth erscheinen, diese Reaction zu verallgemeinern. Wir haben daher ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid mit Isobuttersäure in Anwendung gebracht.

Es wurde eine Mischung von

10 g Phtalsäureanhydrid,
10 g Isobuttersäure,
3 g Natriumacetat (trocken)

in zugeschmolzenen Röhren etwa 15 Stunden auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich Druck, und unter den entweichenden Gasen befand sich Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde zunächst mit heissem Wasser ausgekocht, dann mit 25 procentiger, heisser Essigsäure so lange extrahirt, als sich aus den Auszügen krystallinische Niederschläge bildeten. Letztere wurden gesammelt und unter Zuhülfenahme von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig gereinigt.

Der Körper stellt mässig lange, hellgelbe Nadeln dar, welche bei 96° schmelzen, in heissem Wasser fast gar nicht, dagegen sehr leicht löslich sind in heissem Alkohol oder Eisessig. Die Verbindung löst sich nicht in Kalilauge bei 100°, wird jedoch über dieser Temperatur unter Bildung einer Säure zersetzt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	75.98	75.86
H	6.05	5.75

Den berechneten Werthen liegt die Formel

$$C_{11}H_{10}O_2$$

zu Grunde, welche sich in

$C_6H_5:(CO)_2:C:(CH_3)_2$ oder $C_6H_4:(CO)_2:CH.CH_2.CH_3$

auflöst. Aus früher auseinandergesetzten Gründen geben wir der ersteren Formel den Vorzug. Die Bildung des Körpers erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_6H_4(CO):O + (CH_3)_2:CH.COOH = H_2O + CO_2 + C_6H_4:(CO)_2:C:(CH_3)_2.$$

443. A. W. Hofmann: Notiz über Dampfdichtebestimmung.

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

Im Laufe von Versuchen zur Ermittelung der Grenze, bis zu welcher die Bestimmung der Dampfdichten in der Barometerleere mit Vortheil ausführbar ist, hab' ich mehrfach Gasvolumgewichtsbestimmungen nach anderen veränderten Methoden ausgeführt, die hier kurz Erwähnung finden mögen, indem ich mir vorbehalte, auf dieselben später ausführlicher zurückzukommen.

I. Modificirte Verdrängungsmethode.

Statt der einfachen U-Röhre, die ich früher angewendet habe, bediene ich mich jetzt einer U-Röhre, deren eines Ende ein erweitertes, geschlossenes Ansatzrohr[1]) trägt, während der offene Schenkel in kurzer Entfernung über dem Buge zu einer entsprechenden Erweiterung ausgeblasen ist. Das offene Ende trägt einen lose aufsitzenden Kork, welchen beweglich eine unten zur Spitze ausgezogene Trichterröhre durchsetzt. Um die Substanz bequem einzubringen, giesst man das in dem offenen Schenkel aufgestaute Quecksilber aus, so dass sich das Niveau zwischen dem Buge und dem erweiterten Theile einstellt. Die Erwärmung erfolgt in einem durchsichtigen Gefäss, durch welches der Dampf einer hochsiedenden Flüssigkeit strömt. Sobald die Dampfbildung erfolgt ist, wird die Niveaudifferenz in beiden Schenkeln gemessen, was mit einem gewöhnlichen Maassstab hinreichend genau bewerkstelligt werden kann. Bei geeignet gewählten Dimensionen des Apparates und passender Menge Substanz gelingt es leicht, bei einem niedrigeren als dem Atmosphärendruck zu arbeiten. Nunmehr wird die Trichterröhre gesenkt, bis ihre Spitze das Quecksilberniveau berührt. Nach dem Erkalten des Apparates ist das Quecksilber in die Erweiterung des geschlossenen Schenkels zurückgetreten, während die Erweiterung des offnen wieder leer geworden ist. Nun lässt man aus einem graduirten Gefäss Quecksilber einfliessen, bis das Metall die Spitze der Trichterröhre wieder erreicht. Aus der Menge des eingeflossenen Quecksilbers lässt sich mit Leichtigkeit das Volum des Dampfes berechnen, und es sind somit alle Daten für die Bestimmung des Gasvolumgewichts gegeben.

II. Dampfdichten bei hoher Temperatur *in Vacuo*.

Eine Einschmelzröhre wird an einem Ende in eine dünne Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Das andere Ende wird verengt und nach dem Einbringen der abgewogenen Substanz mit der Wasser-

[1]) Durch Anschmelzen eines solchen erweiterten Ansatzrohrs an einer Barometerröhre kann man sich leicht ein erheblich vergrössertes Vacuum verschaffen.

strahlpumpe in Verbindung gebracht. Nach einigen Minuten ist die Luft hinreichend ausgepumpt, worauf das zweite Ende gleichfalls zugeschmolzen wird. Die so beschickte Röhre legt man in ein horizontales, eisernes Rohr, welches in ein zweites, weiteres, von dem Dampfe siedenden Quecksilbers oder Schwefels erfülltes geeignet befestigt ist. Nach 15—20 Minuten ist die Substanz in Gas verwandelt. Da man aber im Verhältniss zum Inhalt der Röhre absichtlich nur eine sehr geringe Gewichtsmenge genommen hat, so wird der die Röhre erfüllende Dampf eine geringere Spannung haben als die Atmosphäre. Nunmehr wird die aus der eisernen Röhre momentan hervorgezogene Spitze des Glasrohrs abgebrochen und nach dem Eindringen der Luft wieder zugeschmolzen. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze von Neuem, diesmal aber unter Quecksilber, ab. Die eingedrungene Quecksilbermenge lehrt das in dem Rohr befindliche Luftvolum kennen und in der Differenz des Gesammtvolums der Röhre und des Luftvolums ist das Volum des Dampfes gegeben.

Die Rechnung wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Zahlreiche, nach diesem Verfahren ausgeführte Dampfdichtebestimmungen haben befriedigende Ergebnisse geliefert.

---

444. A. W. Hofmann: Ueber Methylaldehydbildung.

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

Vor etwa zehn Jahren hab' ich gezeigt, dass die Producte, welche sich bilden, wenn die Dämpfe von Methylalkohol und Luft auf einer glühenden Platinspirale zusammentreffen, den Aldehyd der Methylreihe enthalten. Das Auftreten des Aldehyds unter diesen Umständen wurde durch die Erzeugung des Silberspiegels und durch die Untersuchung einer polymeren Schwefelverbindung nachgewiesen, welche beim Einleiten von Schwefelwasserstoff aus der aldehydhaltigen Flüssigkeit krystallisirt. Wie viel Aldehyd auf diese Weise entsteht, wurde damals nicht ermittelt.

Später hat Hr. Volhard mitgetheilt, dass man den Methylaldehyd auch erhalte, wenn die bekannte Lampe ohne Flamme, statt mit Aethyl-, mit Methylalkohol beschickt wird. Verdichtet man die aus dieser Lampe aufsteigenden Dämpfe, so gewinnt man eine Flüssigkeit, deren Gehalt an Methylalkohol indessen weniger als ein Procent beträgt.

Die Anstellung des Versuchs in der ursprünglich von mir angegebenen Form, im Laufe der Sommervorlesung, ist Veranlassung gewesen, die Menge des nach diesem Verfahren gebildeten Aldehyds ebenfalls zu bestimmen. Aber auch die so gewonnenen Flüssigkeiten enthalten niemals mehr als ein Procent. Die Bestimmung wurde

durch Ueberführung des Aldehyds in die Schwefelverbindung ausgeführt.

Bei dieser Gelegenheit ist der Versuch in mannichfacher Weise abgeändert worden, um concentrirtere Lösungen von Methylaldehyd zu erzeugen. Dies ist denn schliesslich auch in ziemlich befriedigender Weise gelungen. Leitet man eine geeignete Mischung von Methylalkoholdampf und Luft durch eine nicht allzu enge Platinröhre, welche ein Bündel dünner Platindrähte enthält, so entweichen beim gelinden Erwärmen Ströme von Methylaldehyd und bei der Verdichtung der Dämpfe wird eine Flüssigkeit gewonnen, in welcher durchschnittlich nicht weniger als fünf Procent Aldehyd vorhanden sind. Zweckmässig disponirt und ununterbrochen beschickt, kann ein solcher Apparat Monate lang im Glühen erhalten werden.

Entfernt man aus der Aldehydlösung den mitverdichteten Methylalkohol durch Destillation — wobei allerdings auch etwas Aldehyd entweicht — und lässt die rückständige Flüssigkeit mehrmals gefrieren, so kann, durch Entfernung des Eises, der Aldehydgehalt derselben bis auf 10 Procent und darüber hinaus gesteigert werden.

Die hier kurz angedeuteten Versuche, bei welchen ich von den HHrn. Joseph Bendix und Paul Meyer in dankenswerther Weise unterstützt worden bin, haben weitere Untersuchungen über den Methylaldehyd veranlasst, welche ich der Gesellschaft später mitzutheilen hoffe.

Correspondenzen.

445. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für practische Chemie (No. 8, 9, 10) theilt Hr. Wilhelm Borchers ein Verfahren mit, um die freie und die gebundene Kohlensäure in Mineralwässern zu bestimmen. Er benutzt den von Classen in der Zeitschr. für anal. Chemie angegebenen Apparat, den er für seine Zwecke etwas modificirt hat. Das Mineralwasser wird in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben erhitzt, die entweichende freie und halbgebundene Kohlensäure erst in ein Trockenrohr, dann in einen Liebig'schen Kaliapparat geleitet und, sobald die Kalilauge zurückzusteigen beginnt, Luft durch den Kolben gesogen. Durch dasselbe Rohr, welches nun mit einem Trichter versehen wird, lässt man Salzsäure in den Kolben fliessen und treibt die nun frei gewordene gebundene Kohlensäure in gleicher Weise durch den Kaliapparat. Der Apparat selbst ist abgebildet und beschrieben, ausserdem eine Reihe von Analysen angegeben.

Hr. v. Gorup-Besanez hat die Schönbornsquelle bei Kissingen analysirt und theilt die Analyse ausführlich mit.

Hr. P. Degener hat die bekannte Reaction von Bromwasser auf Phenol zur titrimetrischen Bestimmung des Phenols benutzt. Er setzt zur verdünnten Carbolsäurelösung Bromwasser, dessen Bromgehalt durch Jodkalium ermittelt worden ist, bis die Flüssigkeit gelblich gefärbt ist und bestimmt den Ueberschuss des zugesetzten Broms mittelst Jodkalium.

Hr. Degener hat ferner durch eine grössere Versuchsreihe zu ermitteln gesucht, in welchem Maasse die Zersetzung von benzolsulfonsaurem Kalium mittelst Kaliumhydrat und Natriumhydrat durch Veränderung der Mengenverhältnisse der auf einander wirkenden Agentien und durch Veränderung der Temperatur beeinflusst würde und hat gefunden, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Phenolbildung aus der Sulfonsäure ungleich grösser ist bei Anwendung von Kaliumhydrat als von Natriumhydrat, dass ferner dieselbe mit dem angewendeten grösseren Ueberschuss von Alkalihydrat und mit steigender Temperatur wächst.

Hr. v. Nägeli hat die chemische Zusammensetzung der Hefe wieder bestimmt und namentlich den Gehalt an Cellulose und an Fett ungleich grösser gefunden, als von früheren Forschern angegeben worden ist. Auf die Trockensubstanz der Hefe berechnet ist gefunden worden:

Cellulose . . .	37 pCt.
Proteïnstoffe . .	45 -
Peptone	2 -
Fett	5 -
Asche	7 -
Extractivstoffe . .	4 -

Unter Extractivstoffen sind die durch Bleiessig nicht fällbaren Verbindungen verstanden, von denen nachgewiesen wurden: Invertin (in geringer Menge), Leucin, Traubenzucker, Glycerin, Bernsteinsäure, Cholesterin, Guanin, Xanthin, Sarkin, Inosit und Spuren von Weingeist. Hr. v. Nägeli giebt ferner an, dass die Annahme, der bei der schleimigen Gährung entstehende Schleim sei ein Gährungsprodukt, irrig sei, dieser Schleim rühre vielmehr von den sehr weichen und schleimigen Membranen der Spaltspitze her.

Hr. Fittica bespricht auf Grund seiner früheren Untersuchungen über die Nitrobenzoësäuren die Constitution des Benzols und ist geneigt, die sechs Wasserstoffatome desselben als ungleichwerthig anzunehmen.

Hrn. E. O. Beckmann ist es gelungen, in einfacher Reaction die Alkylsulfide in Sulfone zu verwandeln. Hr. Saytzeff hat bekanntlich nachgewiesen, dass die Sulfide R_2S durch Oxydation mit

Salpetersäure zu Sulfoxyden R_2SO oxydirt werden, es ist jedoch nicht möglich, mit Hilfe der Salpetersäure zu den Sulfonen zu gelangen. Dagegen erhält man leicht sowohl aus den Sulfiden wie aus den Sulfoxyden die Sulfone R_2SO_2 bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium. Die Sulfone unterscheiden sich durch ihr Verhalten wesentlich von den Sulfoxyden. Sie zeigen eine grosse Beständigkeit gegen Hitze, sie destilliren selbst bei hoher Temperatur ohne merkbare Zersetzung, werden durch Reductionsmittel, wie Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure, Natriumamalgam, hydroschweflige Säure, rauchende Jodwasserstoffsäure, nicht verändert, endlich werden sie von Phosphorpentachlorid durchaus nicht angegriffen, während in allen drei Fällen die Sulfoxyde mit Leichtigkeit verändert werden.

Hr. Beckmann hat eine grössere Reihe von Sulfonen dargestellt. Das Diamylsulfon $(C_5H_{11})_2SO_2$ bildet büschelförmig gruppirte lange Nadeln, schmilzt bei 31° und siedet bei 295°. In Wasser ist es wenig, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das Diisobutylsulfon $(C_4H_9)_2SO_2$ ist eine dicke, farblose, angenehm riechende, in einer Kältemischung erstarrende und dann bei 17° schmelzende, bei 265° siedende Flüssigkeit. Das Aethylamylsulfon $C_2H_5 . C_5H_{11} . SO_2$ ist eine farblose, bei 270° siedende Flüssigkeit. Das Methylätylsulfon $CH_3 . C_2H_5 . SO_2$ krystallisirt in feinen Nädelchen, schmilzt bei 36°, destillirt unzersetzt und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Das Phenyläthylsulfon $C_6H_5 . C_2H_5 . SO_2$ krystallisirt in dicken Tafeln, schmilzt bei 42° und erstarrt dann schwierig, und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Das zur Darstellung des Sulfons benutzte Sulfid hat Hr. Beckmann durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phenolnatriummercaptid dargestellt. Es ist eine stark lichtbrechende, bei 204° siedende Flüssigkeit. Das Diisopropylsulfon schmilzt bei 36° und ist leicht löslich.

Hr. Beckmann hat ferner das Verhalten derjenigen Sulfide, welche einen Säurerest und einen Alkylrest enthalten, auf ihr Verhalten gegenüber den Permanganaten untersucht. Auf Thiacetsäureäther oder Acetyläthylsulfid wirkt übermangansaures Kalium nur wenig ein, dagegen wird übermangansaures Silber sofort dadurch entfärbt und es entstehen Aethylsulfonsäure und Essigsäure. Auf Thiobenzoësäureamyläther wirkt selbst übermangansaures Silber nur wenig ein, jedoch wird der Aether durch dieses Oxydationsmittel bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht zu Benzoësäure und Amylsulfonsäure oxydirt.

Auf Thiacetsäureanhydrid oder Diacetylsulfid wirkt Bariumsuperoxyd unter Feuererscheinung ein. Bei der Verdünnung des Anhydrids mit der zehnfachen Menge Aether tritt erst nach einiger Zeit unter

gelinder Wärmeentwickelung Reaction ein und es entsteht neben essigsaurem Barium Acetylsupersulfid:

$$2(C_2H_3O)_2S + BaO_2 = (C_2H_3O)_2S_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba.$$

Die Ausbeute ist gering und nur unter besonderen und genau beschriebenen Vorsichtsmaassregeln gelingt der Nachweis von Supersulfid überhaupt.

Ferner hat Hr. Beckmann das Aethylendiäthylsulfid mittelst Salpetersäure zum Sulfoxyd, welches blendend weisse, leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösliche Metallschüppchen bildet, oxydirt und dieses in das Sulfon umgewandelt. Dasselbe $C_2H_4.(C_2H_5)_2.(SO_2)_2$ bildet harte, farblose Nadeln, schmilzt bei 136.5°, destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur und ist nur in der Wärme in Wasser und Weingeist leicht löslich. Endlich hat Hr. Beckmann das Verhalten der Sufoxyde und Sulfone gegen concentrirteste Salpetersäure untersucht. Amylsuloxyd wird beim Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) auf 100° zum Theil in Amylsulfonsäure verwandelt. Mit reinem Salpetersäurehydrat vermischt und lange Zeit über Kalk stehen gelassen, giebt es eine lose salpetersaure Verbindung $(C_5H_{11})_2SO.HNO_3$, die schon durch Wasser zersetzt wird. Analoge Verbindungen sind in derselben Weise dargestellt worden aus Aethylsulfoxyd $(C_2H_5)_2SO.HNO_3$ und aus Aethylendiäthylsulfoxyd $C_2H_4.(C_2H_5)_2.(SO)_2.2HNO_3$.

Die HH. M. Nencki und N. Sieber haben gefunden, dass die wässerige Lösung von Glycocoll und kohlensaurem Guanidin beim Erhitzen sich glatt zu Glycocyamin $C_3H_7N_3O_2$ und kohlensaurem Ammonium umsetzen. Dabei haben sie auch beobachtet, dass Glycocol und kohlensaures Guanidin ein Doppelsalz $C_2H_5NO_2 + CH_5N_3.HCO_3$ bilden.

Im Archiv der Pharmacie (Juli) schlägt Hr. Dragendorff die Benutzung der Cacaoschalen zur Darstellung von Theobromin vor. Die Schalen werden mit Wasser ausgekocht, die abgepresste Auskochung mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure entfernt, die Lösung mit Magnesiumcarbonat neutralisirt und eingedampft, nach Zusatz überschüssiger Magnesia usta ausgetrocknet und der gepulverte Rückstand mit Weingeist ausgekocht. So erhielt er aus 4—5 kg Cacaoschalen 13.5 g eines farblosen, fast aschefreien Theobromins. Das Theobromin löst sich nach seinen Versuchen in 1600 Th. Wasser von 17°, in 148.5 Th. Wasser von 100°, in 4284 Th. Alkohol von 17°, in 422.5 Th. siedendem Alkohol.

446. H. Schiff, aus Turin, den 19. Juli 1878.

Die bisher zur Erklärung des Auftretens der Borsäure in den toskanischen Maremmen ersonnenen Hypothesen sind durch E. Bechi (Atti dei Lincei, Vol. II) einer kritischen Durchsicht unterworfen worden und es ergiebt sich daraus, dass sämmtliche Hypothesen unzureichend seien oder sich den zu erklärenden Erscheinungen nicht anschliessen. Bechi verwirft nunmehr auch eine früher von ihm selbst aufgestellte Ansicht bezüglich der Zersetzung von Hayesit (Calciumborat) durch Wasserdampf, sowie eine ähnliche neuere von Dieulafait, eine ähnliche Zersetzung von Boracit betreffend. Neuere Versuche haben Bechi ergeben, dass diese Borate durch überhitzte Wasserdämpfe viel zu rasch zersetzt werden und diese den ganzen Borsäuregehalt in der Art rasch mit sich fortführen, dass die Soffioni sehr viel reicher an Borsäure sein müssten, als sie es wirklich sind. Auch müssten ungeheuere Lager dieser Minerale in der Nähe der Soffioni existiren; es ist aber Bechi trotz aller Nachforschungen und Bohrversuche nicht gelungen, auch nur irgend erhebliche Mengen von Boracit in den Maremmen aufzufinden. — Dagegen sei der ophiolithische Serpentin, dessen Kette in Mittelitalien mit der Längenausdehnung der Soffioni parallel läuft, beständig borsäurehaltig. Diese Säure finde sich darin wahrscheinlich als Magnesiumborosilicat. Ausserdem enthält das Gestein Schwefelkies, Kalkopyrit und etwa 0.1 pro mille Stickstoff. Wird das Gestein in einer kleinen, eisernen Gasretorte in kohlensäurehaltigem Wasserdampf auf 300° erhitzt, und die Dämpfe in ein grösseres Wasserbassin geleitet, so beobachtet man geradezu dieselben Erscheinungen, wie bei den Soffioni. Das Wasser enthält Borsäure und Ammoniaksalze, es wird durch ausgeschiedenen Schwefel milchig getrübt, während reichlich Schwefelwasserstoff entweicht. Bechi glaubt, dass die Annahme einer sehr langsamen Zersetzung der Serpentine durch Wasserdampf, die zur Erklärung der Phänomene der Borsäure-Soffioni angemessenste Hypothese abgäbe. Bei seiner Durchforschung des Serpentins von Montecatini (bei Volterra) hat Bechi übrigens einmal ein Nest von Datolith (Calciumborosilicat) aufgefunden.

Fr. Sestini. (Stazioni agrar. ital. VII, p. 10) legt ausführlich die Methode dar, wonach er aus der Nussholzwurzel Glycyrhizin im Grossen dar gestellt hat. Die lufttrockene Wurzel ergab ihm 3.3 pCt., die bei 110° getrocknete 6.3 pCt. Nach seinen Versuchen ist das Glykosid in der Wurzel als Kalkverbindung, in geringer Menge auch wohl als Kaliverbindung enthalten. Eine Ammoniakverbindung (Roussin) sei nicht vorhanden. Die beim Erwärmen mit Kalk oder Magnesia sich entwickelnde geringe Menge von Ammoniak rühre von der Zersetzung von Asparagin her. Sestini beschreibt eine Kalkverbindung

$5C_{24}H_{36}O_9$, $3CaO$ bei 110° und eine Barytverbindung $5C_{24}H_{36}O_9$, $3BaO$ bei 110° als durchscheinende, amorphe, in Wasser lösliche Massen. Ueber Spaltung und Spaltungsprodukte ist nichts angegeben.

P. Perotti. (Lycealprogramm von Cagliari) beschreibt Vorrichtungen, womit es ihm gelingt die Bestandtheile von explosiven Gasgemischen, ohne Explosion, langsam und in beliebiger Zeitdauer zur Verbindung gelangen zu lassen. Das eine dieser Mittel besteht in dunkeln Entladungen bei allmälig wechselnder Stromintensität. Je nach letzterer können die Bestandtheile von etwa 30ccm Knallgas in 3 Minuten oder auch in 6 Stunden zu Wasser vereinigt werden. Die Einrichtung des Apparates ist ohne die beigegebene Abbildung nicht leicht verständlich. — Ein zweites Mittel besteht in einem kleinen, dünnen Platinblech, welches in die Wölbung der Glasröhre eingelöthet ist. Dasselbe wird in der Nähe des Focus eines durch einen concaven Spiegel oder durch eine Linse gesammelten Strahlenkegels mehr oder minder erwärmt. Chlorwasserstoffknallgas, unter dünneren oder dickeren (mindestens 10 cm) Schichten von concentrirter Alaunlösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, verbindet sich ohne Explosion zu Salzsäure. Der durch eine mit Alaunlösung gefüllte Gaskugel gesammelte convergirte Strahlenbüschel bewirkt dagegen sofortige Explosion des Chlorknallgases.

F. Selmi (Accad. di Bologna Ser. III, Vol. 8) hat aufs Neue und wiederholt Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass in Weingeist aufbewahrte menschliche Leichentheile, namentlich der Eingeweide, bei ihrer Zersetzung eine leicht flüchtige, phosphorhaltige Substanz liefern können. Diese ist in Schwefelkohlenstoff und in Aether löslich, wird durch Silbernitrat braun gefällt und ist, nach den damit angestellten und in der Abhandlung dargelegten Versuche, jedenfalls kein Phosphorwasserstoff. Eine ganz ähnliche Substanz entsteht auch bei langsamer Fäulniss von Eiweis oder von Eidottern. F. Selmi bespricht bei dieser Gelegenheit eine Reihe von Beobachtungen über die sehr viel raschere Gasentwicklung, welche bei Zusatz sehr geringer Phosphormengen zu Zink und sehr verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird und in welcher Weise man hieraus beim Nachweis des Phosphors mittelst der Wasserstoffflamme Vortheil ziehen können. Eine Reihe von Einzelbeobachtungen über Nachweis des Arsens (daselbst Vol. 9) entnehme ich nur einige Bemerkungen über die Flüchtigkeit der arsenigen Säure. Selmi findet, dass sich dieselbe bei viel niedriger Temperatur verflüchtigt, als man gewöhnlich angegeben findet. Ein geringe Menge ward in einem Schälchen mit aufgedecktem Uhrglas erhitzt. Unterhalb 110° zeigt das Uhrglas nach 5 Stunden einen sehr geringen Anflug. Bei 125° genügen 2½ Stunden um einen sehr merklichen Anflug zu erzeugen. Bei 150° ist derselbe in weit kürzerer Zeit bereits beträchtlich. — Um Blutfarbstoff auf gefärb-

ten Zeugen zu entdecken, empfiehlt Selmi (daselbst Vol. 9) eine genauer beschriebene Modification eines von Sonnenschein angegebenen Verfahrens mittelst Natriumwolframiat und ammoniakalischem Ammoniak.

Wird eine stark alkalische Lösung von Blutlaugensalz mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat geschüttelt, so wird nach F. Selmi (Gazzetta medica di Bologna Ser. VI, Vol. 1) ein Theil des Ferrocyanürs in Ferrocyanid verwandelt. Es sei deshalb bei der Prüfung auf Blausäure oder auf Stickstoff mittelst Bildung von Berlinerblau der Zusatz von überschüssigem Eisenoxydsalz zu vermeiden.

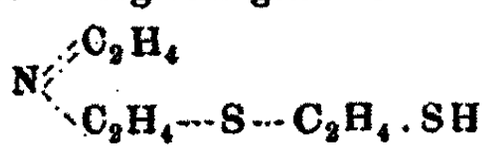
In öfteren Fällen, wenn nach dem Ansäuern mit Salzsäure nur ein geringer blauer Niederschlag oder nur eine blaugrüne Färbung entstehe, konnte durch Zusatz von Eisenoxydulsalz ein reichlicherer Niederschlag erhalten werden. Cyanquecksilber werde zum Nachweis der Blausäure am Besten durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es sei jedoch die weitere Verarbeitung sogleich vorzunehmen, da im anderen Falle Sulfocyansäure entstehen könne.

Nach F. Selmi (l. c.) hat das Verhalten der Jodsäure zu Strychnin etwas für dieses Alkaloid Charakteristisches, wenn man eine Lösung der Jodsäure in Schwefelsäure anwendet. Strychnin mit einer geringen Menge dieser Lösung befeuchtet, färbe sich zuerst gelb, später ziegelroth und die Farbe gehe dann sehr langsam in ein lebhaftes Violettroth über.

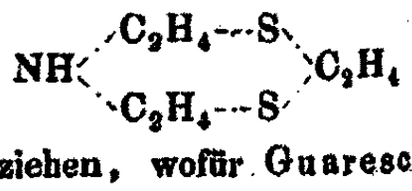
J. Guareschi (Privatmittheilung) hat von der bei Oxydation des Thialdins und des Thialdehyds mittelst Kaliumpermanganat entstehenden Disulfosäure die Salze von Kalium, Natrium, Barium, Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium und Kupfer dargestellt und analysirt. Die Salze sind sämmtlich krystallisirt, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Die freie Säure ist syrupös. Die Säure und ihre Salze weichen in ihren Eigenschaften von denjenigen der Aethylendisulfosäure und ihrer Salze ab und die erhaltene Disulfosäure sei daher als

Aethylidendisulfosäure $CH_3 . CH . (SO_3H)_2$

zu betrachten, wofür ihre Entstehung aus einem Derivat des Acetaldehyds bereits a priori spricht. Die Entstehung der Disulfosäure macht sehr wahrscheinlich, dass mindestens eines der Aethylidene des Thialdins an zwei Schwefelatome gebunden sei und von den vielen, früher vorgeschlagenen Formeln seien nur zunächst die beiden



und



einer eingehenderen Discussion zu unterziehen, wofür Guareschi jetzt das nöthige experimentelle Material sammelt.

Im Turiner Laboratorium hat L. Balbiano die Einwirkung von Chlor auf Isobuttersäure studirt. Lässt man die Säure bei 90—95° ein Molekül Chlor absorbiren, ätherificirt sogleich das Produkt und unterwirft es einer häufig wiederholten fractionirten Destillation, so erhält man $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge einer constant bei 147—150° siedenden Flüssigkeit. Der Hauptantheil siedet bei 749 mm bei 148.5° bis 149.5° (corr.), hat eine Dichte von 1.062 bei 0° und erweist sich als der Aether der Chlorisobuttersäure von der Constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CCl\cdots CO_2H.$$

Letztere wurde durch Ueberführung in eine Oxysäure festgestellt, welche sich als mit der Acetonsäure von Städeler und mit der Dimetoxalsäure von Frankland und Duppa identisch ergab und diesen letzteren Säuren kommt die Constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C.OH\cdots CO_2H$$

zu. Das Produkt der Einwirkung molekularer Mengen von Alkalien oder Erdalkalien wird zunächst vom gebildeten Alkohol befreit, mit Schwefelsäure gesättigt und mit dem 5fachen Volum Aether ausgeschüttelt. Die filtrirte Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten eine dicke Flüssigkeit, die nach einiger Zeit theilweise krystallirt. Die gereinigten Krystalle bilden das Hauptprodukt der Reaction und sind die oben erwähnte Oxyisobuttersäure. Der davon durch die Filtrirpumpe getrennte, flüssige, ölige Antheil entsteht nur in geringer Menge. Es ist eine ungesättigte Säure, die sich direct mit Brom zu einer ebenfalls öligen Säure verbindet. Die ungesättigte Säure ist mit grösster Wahrscheinlichkeit

Metacrylsäure $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\cdots CO_2H$

entstanden durch Elimination von Salzsäure

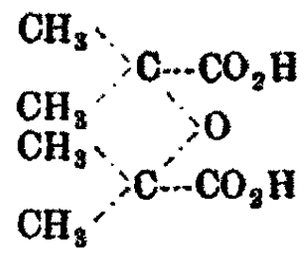
Bei Zusatz des Aethers zu dem mit Schwefelsäure versetzten Reactionsprodukt entsteht sogleich ein flockiger, weisser, amorpher Niederschlag. Derselbe ist wenig in Alkohol, dagegen leicht mit stark saurer Reaction in Wasser löslich und wird daraus durch Aetherzusatz sogleich gefällt. Das durch Fällung erhaltene Bleisalz, sowie das durch Sättigung dargestellte Natronsalz führten zu den Formeln:

$$C_8H_{12}O_5Pb \text{ und } C_8H_{12}O_5Na_2.$$

Die Säure ist hiernach zweibasisch und kann als ein (wahrscheinlich

alkoholisches) Anhydrid aus zwei Molekülen der obigen Oxyisobuttersäure oder als

Dibutyllactinsäure



betrachtet werden.

Sie ist eine farblose, amorphe, leimartig eintrocknende Substanz, welche bei 120° anfängt sich zu färben und bei 150° unter Zersetzung schmilzt. Silber- und Kupfersalz sind gelatinöse Niederschläge.

An ein Furfurolderivat des Benzidins, welches ich in diesen Berichten XI, 832 kurz erwähnt habe, reihen sich ähnliche Derivate anderer aromatischer Amine, welche, wie z. B. Diphenylamin, Metatoluylendiamin, mit dem Furfurol und Säure metallisch glänzende Salze bilden, welche sich mit prachtvoll karmoisinrother Farbe in Weingeist lösen. Bei der Bildung der Basen wird für jedes NH_3 unter Wasserabscheidung ein $C_5H_4O_2$ aufgenommen, und bei der Bildung der Chlorhydrate tritt für jedes HCl auch wieder ein H_2O in die Verbindung ein, so dass die Chlorhydrate wieder die Elemente der Constituenten vollständig enthalten. Die Chlorhydrate zersetzen sich auch leicht unter Entfärbung in Furfurol und in Chlorhydrat des aromatischen Amins, namentlich im directen Sonnenlicht. Die früher (1870) von Stenhouse erhaltenen Furfurolderivate des Anilins und Toluidins schliessen sich zwar ihren Eigenschaften, nicht aber ihrer Zusammensetzung nach, an obige Verbindungen an, während von dem von Ladenburg beschriebenen Furfurolderivat des Orthotoluylendiamins (Diese Berichte XI, 595) gerade das Umgekehrte gesagt werden kann. Nach dem Vorgehenden war zu vermuthen, dass ein Amin, welches die Carboxylgruppe und somit ein Säureelement in sich einschliesst, sich direct mit dem Furfurol vereinigen müsse. Es hat sich diese Vermuthung auch für die Amidobenzoësäure (Meta) bestätigt. Beide Körper vereinigen sich direct oder auch bei Anwendung der wässerigen Lösung der Säure. Die Verbindung

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \cdot C_5H_4O_2 \\ CO \cdot OH \end{cases}$$

bildet kleine, rothgrüne, metallglänzende Nadeln, welche in Masse blauschwarz aussehen und sich mit prachtvoll rother Farbe in Weingeist lösen. — Die Monamine und Amidosäuren der Fettkörpergruppe verhalten sich gegen Furfurol verschieden von den entsprechenden aromatischen Verbindungen und nur mit Harnstoff und Allantoin

(vgl. diese Berichte X, 773) konnten Derivate mit ähnlichen Eigenschaften erhalten werden. — Amidobenzoësäure vereinigt sich auch noch mit anderen Aldehyden.

---

447. R. Gerstl, aus London, den 10. Juli 1878.

Die in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 20. v. M., der letzten der Session 1877—78, eingegangenen Mittheilungen waren:

Stenhouse und Groves, „Ueber β-Naphtachinon". Diese in einer früheren Mittheilung erwähnte Substanz liefert mit Salpetersäure behandelt Mononitro-β-Naphtachinon, $C_{10}H_5(NO_2)O_2$, in rothen Krystallen, die durch Schwefligsäure oder Jodwasserstoffsäure zu zwei mit Amidohydrochinon und Nitrohydrochinon correspondirenden Körpern reducirt werden. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt giebt β-Naphtachinon eine dunkel gefärbte Substanz, die bei Reduction weisse Krystalle und bei Oxydation orangegelbe Prismen liefert; die drei Verbindungen stehen muthmasslich in demselben Verhältnisse zu einander wie grünes Hydrochinon, Hydrochinon und Chinon in der Benzolreihe. Das neue Chinon besitzt die Formel $C_{20}H_{10}O_4$. Die weissen Krystalle oxydiren sich leicht in Berührung mit Luft und haben dann die Formel $C_{20}H_{10}(OH)_4$. Verfasser sahen diese Verbindung für einen Abkömmling von α-Dinaphthyl an und bezeichnen ihn als Dinaphtyl-Dichinol und sein Chinon als Dinaphtyldichinon.

G. Harrow, „Pyrowein- und Carbopyroweinsäure". Durch Behandlung von Diacetobernsteinsäure mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Gemenge von einer krystallinischen und einer öligen Substanz erhalten. Die letztere, durch Destillation gereinigt, siedet bei 208—209°, besitzt die Formel $C_9H_{12}O_3$, und wird durch verdünntes Aetznatron in Alkohol und eine bei 135° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $C_7H_8O_3$ zerlegt; diese letztere Säure erwies sich als Pyroweinsäure von Wislicenus und Stadincki. Die vorher genannte krystallinische Substanz bestand aus einer bei 230° schmelzenden, nach der Formel $C_8H_8O_5$ zusammengesetzten Säure und dem in Plättchen krystallisirenden Aether dieser Säure.

W. Foster, „Einwirkung alkalischer Hypobromite auf Ammonsalze, Harnstoff und Oxamid". Im Ganzen findet Verfasser die Angabe früherer Untersucher richtig, darunter die, dass Oxamid nur etwa drei Viertel seines Stickstoffs abgiebt. Betreffs der Form, in welcher sich der zurückbleibende Stickstoff befindet, glaubt Verfasser aus seinen Versuchen schliessen zu können, dass er als Nitrat existire, obgleich allgemeine Betrachtungen auf Cyanat weisen. Oxamid wird vom Verfasser als $C_4\left\{\begin{matrix}(NH)_3\\NHHO\\(HO)_3\end{matrix}\right.$ construirt.

C. F. Cross und S. Suguird, „Wirkung der Halogene auf Metalloxyde bei hohen Temperaturen". Es wurde die Einwirkung von Halogenen gemengt mit Luft, und sodann von Halogenen für sich auf die Oxyde von Blei untersucht und dabei gefunden, dass das Procentverhältniss des in den einzelnen Produkten der verschiedenen Reihen zurückbleibenden Sauerstoffs eine constante ist:

	In Halogen	In Halogen + Luft	Verhältniss
Jodverbindungen	4.12 pCt.	5.63 pCt.	1 : 1.3
Bromverbindungen . . .	1.43 -	2.14 -	1 : 1.5
Chlorverbindungen . . .	0.76 -	1.25 -	1 : 1.8

Wirkung des Jods in Gegenwart von Sauerstoff auf die Oxyde und Carbonate der alkalischen Erden liefert Perjodate; Jod, für sich allein, wird von diesen Körpern nicht fixirt.

W. W. Fisher, „Tetrachlormangan". Behandlung von Manganoxyd und -peroxyd mit starker Salzsäure liefert eine braune Flüssigkeit, die wahrscheinlich Mangantetrachlorid enthält. Ueberschuss von Salzsäure oder Gegenwart alkalischer Chloride, gleichfalls in Ueberschuss, verleihen dieser Verbindung, die mit Chlorplatinsäure analog zu sein scheint, grössere Beständigkeit.

A. E. Monke, „Stickoxydulsalze". Das Natronsalz wurde durch Zusammenschmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeile dargestellt. Es krystallisirt in weissen Nadeln, welche die Zusammensetzung $NaNO.3H_2O$ haben. Substitution von Zink für Eisen führte zu keinem befriedigenden Resultate. Verfasser bereitete auch das zuerst von Divers' [1]) beschriebene Silbersalz und fand alle Angaben jenes Untersuchers richtig.

Schunk und Roemer, „Notiz über Munjistin". Aus Munjeet gewonnenes Munjistin wurde genau untersucht und seine Identität mit dem aus commerciellen Purpurin dargestellten Farbstoff festgestellt.

G. S. Johnson, „Zurückhalten von von Wasserstoff durch Kupfer". Verfassers Versuche über diesen Punkt gaben Aufschluss über die einander widersprechenden Angaben früherer Untersucher. Es scheint, dass die Menge des occludirten Wasserstoffs abhängig ist von den verschiedenen Zuständen, in welchen das Metall sich befinden mag.

J. Mactear, „Rolle des Kohlenstoffs in der Reduction schwefelsaurer Alkalien". Vor Jahren schon hat Liebig, gestützt auf Gay-Lussac's Beobachtung, dass Aetzkali mit Sägemehl erhitzt oxal- und essigsaures Kali liefert, und dass diese Salze durch Erhitzen auf Rothgluth in kohlensaures Kali übergehen, der Vorschlag gemacht Schwefelalkalien für die Oxyde zu substituiren und die Reaction zur Gewinnung von kohlensauren Alkalien im Grossen zu benützen. Allein das Verfahren war commerciell nicht erfolgreich. Was die Wirkung

[1]) Diese Berichte IV, 481.

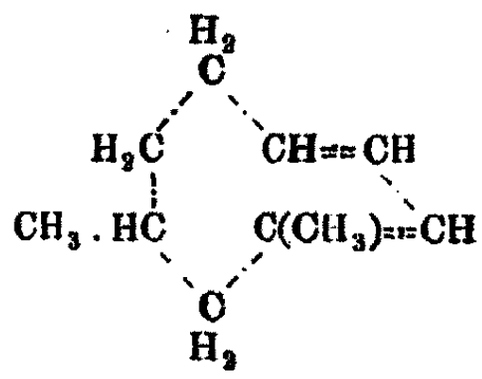
von Kohle in Ueberschuss auf Glaubersalz betrifft, so variirt dieselbe je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet. Bedeutend über Rothgluth verläuft die Reaction nach der Gleichung $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$, während bei Dunkelrothgluth $3Na_2SO_4 + 6C = NaCO + Na_2S_2 + Na_2S + 4CO_2 + CO$ den Vorgang repräsentirt.

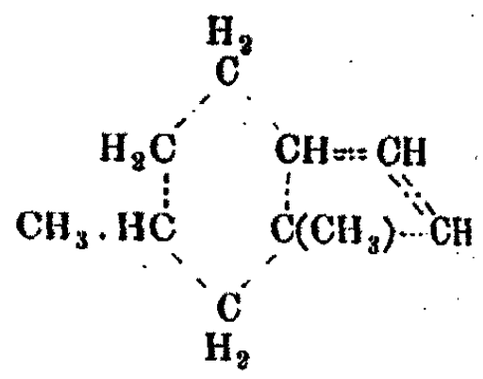
O. T. Kelly, „Wirkung chlorkohlensauren Aethyls auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen der Fettreihe.“ Vor einigen Jahren hat Wurtz durch Substitution der Gruppe $CO.OC_2H_5$ für Halogene in Monobrom- und Monochlorverbindungen mehrere monobasische Säuren in der aromatischen Reihe dargestellt. Verfasser experimentirte, in der Erwartung ähnlichen Erfolg zu haben, mit di- und trisubstituirten Haloidverbindungen der Fettreihe. Ein Gemisch von chlorkohlensaurem Aethyl und Dibromallylalkohol wurde mit Natriumamalgam mehrere Stunden lang erhitzt; es entstanden, unter Entweichen von Kohlenoxyd und Kohlensäure, Aethylcarbonat, Dibrompropylen, und eine Spur von Allylalkohol. Aehnliche Behandlung von Glycerin-Dichlorhydrin und Aethylchlorcarbonat und subsequenter Zusatz von Wasser gab ein Oel, das, fractionirter Destillation unterworfen, zwischen 100 und 190° $CO.Cl.OC_2H_5$, $CO(OC_2H_5)_2$ und $C_3H_5OHCl_2$, und zwischen 190 und 240° $C_6H_{10}Cl_2O_3$, das nach wiederholtem Reinigen bei 225—230° siedet, lieferte. Es liess sich kein Allylalkohol nachweisen.

H. E. Armstrong, „Darstellung von Mesitylen.“ Verfasser sandte mir hierüber, sowie über die nächste Mittheilung, die folgenden Notizen. Die einfache Darstellungsweise beruht auf der ungleichen Stabilität der Sulfosäuren des Mesitylens und des Pseudocumols. Das durch fractionirte Destillation von Xylolen und höher siedenden Kohlenwasserstoffen möglichst vollständig getrennte, bei ungefähr 160—170° siedende Gemisch von Mesitylen und Pseudocumol aus Steinkohlentheer wird zu erst mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure behandelt, und das entstandene Gemenge von Sulfosäuren und überschüssiger Schwefelsäure wird vorsichtig mit Wasser versetzt bis die Ersteren sich als ölige Schicht trennen. Das Oel wird abgezogen und mit ungefähr dem gleichen Volum gewöhnlicher Salzsäure in genügend starken, geschlossenen Flaschen etwa eine Stunde auf 100° erwärmt; die Mesitylensulfosäure wird vollständig, die Pseudocumolsulfosäure aber noch nicht zersetzt. Um das Pseudocumol rein zu gewinnen thut man am besten, zuerst die Pseudocumolsulfosäure aus der salzsauren Lösung vermittelst Schwefelsäure zu fällen; nachher wird die rohe Sulfosäure nach Jacobsen durch Umkrystallisiren aus einigermaassen verdünnter Schwefelsäure gereinigt, und schliesslich durch ein- bis zweistündiges Erhitzen auf 140—150° mit conc. Salzsäure in Pseudocumol und Schwefelsäure gespalten. Im Vorüber-

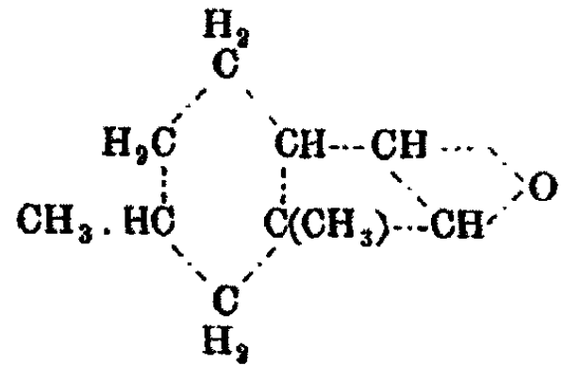
gehen erwähnt Hr. Armstrong, dass die von Biedermann und Ledoux über Mesitol gemachten Beobachtungen richtig sind.

H. E. Armstrong, „Ueber Terpentin- und Campherformeln." Schon früher hat der Verfasser über die Unzulänglichkeit der gegenwärtig gebräuchlichen Ansichten sich ausgesprochen. Jetzt schlägt er einige Formeln vor, welche, obschon vielleicht nicht allen Verhältnissen entsprechend, doch wohl wenigstens als Fingerzeige zur weiteren Entwickelung dieser Frage dienen können. Es wären wohl hauptsächlich zwei Klassen der Terpene zu unterscheiden; erstens diejenigen, welche sich direct mit zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure vereinigen lassen, und bei der Oxydation als Hauptprodukte Säuren der sogenannten Fettreihe liefern; und zweitens, diejenigen, welche sich nur mit einem Molekül Chlorwasserstoffsäure vereinigen lassen, und, wenn die Versuche Ribau's als massgebend zu betrachten sind, bei Oxydation Campher liefern. Zur Ersten Klasse gehören die Terpene aus Citronenöl, Orangeöl u. s. w., und wohl auch das amerikanische und französische Terpentinöl; als der zweiten Klasse angehörig sind nur vorläufig die sogenannten Campher zu betrachten, und vielleicht auch das Tereben. Diese zwei Klassen dürften ausgedrückt werden durch folgende Formeln:





Dem Campher selbst käme die Formel



zu, welche erklärt, 1) dass Campher einfach durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff zu Camphersäure wird; 2) dass diese Säure eine derjenigen zweibasischen Säuren ist, welche ein Anhydrid liefern und daher zwei Carboxylgruppen enthält, welche an zwei benachbart-zusammenhängende Kohlenstoffatome angehängt sind; und 3) dass Camphersäure ein Hydroderivat des Metaxylols ist. Die Bildung

des Cymols und aller anderen Propyl- (wahrscheinlich Isopropyl-) Derivate aus den Terpenen und dem Campher wäre durchgreifender Molekularumlagerung zuzuschreiben.

---

448. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Die Darstellung von Thonerdepräparaten und Aetzalkalien haben die HH. Gustav Löwig in Dresden und Friedr. Löwig in Goldschmieden in geschickter Weise combinirt. Nach dem D. P. No. 93 erhitzten dieselben eine concentrirte wässrige Lösung von Thonerde-Kali oder -Natron mit einem Brei von Kalkhydrat; der Kalk kann durch die übrigen alkalischen Erden ersetzt werden. Es scheidet sich eine Verbindung von 3 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Thonerde als ganz unlöslicher Niederschlag ab, während Alkalihydrat in Lösung bleibt. Letztere wird abgedampft.

Der vollständig ausgewaschene Thonerdekalk wird in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine in Salzsäure gelöst, der andere, mit Wasser zu einem Brei angerührt, der Lösung allmälig zugesetzt wird, bis beim Filtriren nur noch Spuren von Thonerde in Lösung zu erkennen sind. Man gewinnt so ein Thonerdehydrat, welches sich vortrefflich zum Entfärben, besonders des Zuckersaftes, eignet, auch in Essigsäure leicht löslich ist. Setzt man zu der salzsauren Lösung mehrfache Mengen von Thonerdekalk, so werden die Verbindungen von Thonerde und den alkalischen Erden oder Magnesia in beliebigen Verhältnissen erhalten.

In einem Zusatzpatent, D. P. No. 1650, v. 21. December 1877, beschreiben die Erfinder die Darstellung der zu dem erwähnten Verfahren erforderlichen Alkalialuminats.

Da bei der Fabrikation von kaustischen Alkalien es besonders darauf ankommt, ein möglichst reines Fabrikat darzustellen, so muss man bei der Verarbeitung von Thonerde oder thonerdehaltigen Gesteinen und Kryolith dem entsprechend operiren. Man wird besonders zu vermeiden haben, neben Natronaluminat kohlensaures oder schwefelsaures Natron zu erhalten, was man bei Anwendung von Thonerde oder Thonerde-Mineralien dadurch vermeiden kann, dass man nicht mehr als ein Aequivalent alkalischen Salzes auf ein Aequivalent Thonerde anwendet. Bei genügend hoher Temperatur erhält man hierdurch ein vollkommen von kohlensaurem bezw. schwefelsaurem Natron freies Natronaluminat. Daraus folgt aber auch, dass bei Verarbeitung von Kryolith, welcher auf ein Aequivalent Thonerde drei Aequivalente Natron giebt, von welchen ein Theil als kohlensaures Natron erhalten wird, um ein möglichst kohlensäurefreies kaustisches Natron darstellen zu können, bei der Glühung des Kryo-

liths mit Kalk ein Zusatz von noch zwei Aequivalenten Thonerde nöthig ist.

Das als Thonerdeerz zur Verwendung kommende Mineral Bauxit enthält neben Thonerde hauptsächlich noch mehr oder weniger Eisenoxyd und Kieselerde. Glüht man dasselbe mit kohlensaurem Alkali, so ist es nöthig, erst festzustellen, wie viel Alkali hierbei durch die Kieselsäure gebunden wird, also durch Eintritt in unlösliche Silicate verloren würde; durch einen dem gebundenen Alkali äquivalenten Zusatz von Kalk lässt sich dieser Verlust vermeiden, indem sich hierdurch Doppelsilicate von Thonerde und Kalk bilden, welche ebenfalls ungelöst im Rückstande bei der Auslaugung des alkalischen Aluminates bleiben. Man kann aber auch beim Glühen mit Bauxit das kohlensaure Alkali in bedeutend grösserer Menge, als dem Thonerdegehalte desselben entsprechen würde, anwenden, weil durch das gleichzeitig in jenem mitenthaltene Eisenoxyd ganz in gleicher Weise wie durch die Thonerde in der Glühhitze aus den genannten Salzen die Kohlensäure ausgetrieben wird und eine Verbindung des Eisenoxyds mit dem freien Alkali zu gleichen Aequivalenten entsteht. Bei der Auslaugung der geglühten Masse zerfällt letztere Verbindung in freies Alkali und Eisenoxyd, so dass also auf diese Weise bei Anwendung von Bauxit und einer seinem Gehalte an Thonerde und Eisenoxyd äquivalenten Menge kohlensaurem Alkali, sowie unter Zusatz der oben genannten Verhältnissen entsprechenden Mengen Kalk durch Glühen und Auslaugen eine Lösung von alkalischem Aluminat, gemischt mit kaustischem Alkali, aber frei von kohlensaurem Alkali, erhalten werden kann.

Dieselbe Berücksichtigung kann das im Bauxit enthaltene Eisenoxyd erfahren, wenn man ein Natronaluminat, welches kohlensäurefrei sein soll, aus Kryolith mit Hülfe dieses Minerals darstellen will.

Der nach dem Auslaugen des Thonerdealkalis, welches durch die beschriebene Verarbeitung von Bauxit erhalten wurde, verbleibende Rückstand besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd, welchem kalkhaltige Silicate beigemischt sind; dieser Rückstand wurde wegen seines Eisenoxydgehaltes mit Erfolg zur Darstellung von kaustischen Alkalien aus kohlensauren Alkalien durch Glühen verwendet, wobei die geglühte Masse einfach mit Wasser behandelt wurde und eine von Kohlensäure freie Lösung kaustischen Natrons und derselbe Rückstand wieder erhalten wurden. Man kann solche Rückstände also immer von neuem wieder zu diesem Zwecke anwenden, wenn man nicht gleichzeitig Thonerde oder Aluminate gewinnen will.

Da die Wirkung des Eisenoxyds bei dem Glühen mit dem kohlensauren Alkalien ebenfalls in derselben Austreibung von Kohlensäure beruht, wie dies bei der Thonerde der Fall ist, so wird, besonders auch, weil diese beiden Processe getrennt werden können, auch die

Darstellung von Aetzalkalien aus kohlensauren Alkalien durch Glühen mit Eisenoxyd beansprucht.

Während man also nach vorstehend beschriebener Methode die kaustischen Alkalien ohne gleichzeitige Gewinnung von Aluminaten erhalten kann, lassen sich auch die Aluminate der Erden ohne Anwendung von Alkalien darstellen. Es lassen sich nämlich die alkalischen Erden oder deren kohlensaure Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, durch Glühen mit Thonerde in die Aluminate verwandeln und an Stelle der Thonerde auch natürlich vorkommende Thonerdemineralien anwenden. Wird die Glühung mit Bauxit vorgenommen, so muss man selbstverständlich seinen Eisengehalt berücksichtigen, da auch das Aluminat einen dem Bauxit entsprechenden Eisengehalt erhalten wird. Ist letzterer bei der Verwendung des Aluminates nicht schädlich, so wird der Anwendung von Bauxiten nichts im Wege stehen.

Ausser Bauxit lassen sich aber auch in derselben Weise Thone oder andere kieselsaure Thonerdeverbindungen behandeln. Ein Theil der alkalischen Erden verbindet sich hierbei mit der Kieselerde zu Silicaten, während der andere Theil sich mit der aus dem natürlichen Silicat abgeschiedenen Thonerde zu Aluminaten vereinigt.

Werden solche Aluminate in Salzsäure gelöst, so erhält man einen unlöslichen Rückstand, welcher die gesammte Kieselerde enthält.

Ernest Solvay in Brüssel. Neuerungen in der Fabrikation von Natriummono- und bicarbonat nach dem Ammoniakverfahren und die dazu gehörigen Apparate. (D. P. No. 1733, v. 27. November 1877.) Es werden hier gewisse Verbesserungen angegeben, welche in einem System von Apparaten und chemischen Processen bestehen, durch deren Anwendung regelmässige und sichere Resultate in der Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren erzielt werden. Die ausführliche Patentbeschreibung ist ohne Zuhülfenahme der Illustration nicht wohl auszüglich wiederzugeben.

H. Grüneberg in Köln. Verfahren zur Herstellung von Strontiumcarbonat. (D. P. No. 1995, v. 1. Januar 1878.) Fein gepulverter Coelestin oder künstliches Strontiumsulfat wird mit der äquivalenten Menge gepulverten Magnesits oder künstlichen Magnesiumcarbonats nass gemengt und erwärmt. Die Umsetzung geht glatt vor sich und das entstandene Magnesiumsulfat ist leicht auszuwaschen.

Charles Stuars Gorman in Irvine. Verfahren zur Herstellung von chromsaurem Kali und chromsaurem Natron. (D. P. No. 1968, v. 23. Januar 1878.) Es ist dies dasselbe Patent, was bereits S. 1387 dieser Berichte als Engl. P. No. 2781, v. 21. Juli 1877 beschrieben ist.

A. R. Pechiney & Co. in Paris. Verfahren, um dem krystallisirten Natriumsulfat das Krystallwasser zu entziehen. (D.

P. No. 1842, v. 12. Januar 1878.) Das Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10 H_2O$, enthält bekanntlich über 50 pCt. Krystallwasser und die Ueberführung desselben in Na_2SO_4 oder Thenardit ist eine kostspielige Operation. Wenn Glaubersalz bis über 33° C. hinaus erwärmt wird, so scheidet sich allmälig bis zu 40 pCt. wasserfreies Salz aus. Ferner wird nach Balard ein Salz aus seiner Lösung ausgeschieden, wenn zu derselben ein anderes lösliches Salz gesetzt wird, welches mit ersterem die Basis oder die Säure gemeinsam hat. Von diesen beiden Thatsachen machen die Erfinder Gebrauch. Sie erwärmen das Glaubersalz in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe mittelst Dampf auf 40 bis 50° und setzen, wenn die Masse flüssig geworden ist, Magnesiumsulfat oder Chlornatrium oder beides zu. Nach dem Ausscheiden des Thenardits wird filtrirt oder centrifugirt.

Mit 16 bis 20 Theilen Kochsalz auf 100 Glaubersalz werden etwa 90 pCt. Na_2SO_4 gefällt. Mit 45 Theilen gemischten Salinensalzes (d. h. 45 Thl. Kochsalz + 55 Thl. Magnesiumsulfat) auf 100 Glaubersalz wird die Gesammtmenge Na_2SO_4 niederschlagen.

Hendrik Beins in Groningen. Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure beliebiger Spannung. (D. P. No. 1765, v. 4. August 1877.) Natriumbicarbonat entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure, auch wenn diese unter starkem Druck steht. Auf die Weise stellt der Erfinder flüssige Kohlensäure dar, die er „Carboleum" nennt und für verschiedene Zwecke, auch als motorische Kraft anzuwenden empfiehlt. Zur Darstellung benutzt er eine Eisenretorte, die aus zwei concentrischen Röhren besteht. In den durch diese beiden Röhren gebildeten ringförmigen Raum kommt das Bicarbonat, in das Innere der centralen Röhre ein Glüheisen, dessen Wärme die Kohlensäure aus dem Salz entwickelt. Diese kommt in einen mit Manometer versehenen Gasbehälter, nachdem das vorhandene Wasser unterwegs condensirt worden ist. Der Druck soll bis zur Verflüssigung der Kohlensäure steigen.

J. M. Bachet und J. D. Savalle in Paris. Verfahren, Stärkemehl durch Einwirkung von Kohlensäure in Dextrin oder Traubenzucker zu verwandeln. (D. P. No. 1837, v. 9. December 1877.) Bei dieser Umwandlung lassen sich die bisher angewendeten verdünnten Mineralsäuren durch Kohlensäure ersetzen. Besonders rasch ist die Wirkung derselben bei mässiger Temperaturerhöhung und unter Anwendung von Druck. Ein sechs- bis siebenstündiges Erwärmen von Gerste oder dergleichen in einem verschlossenen Gefäss mit Wasser und Kohlensäure auf 60° genügt, um bei der nachherigen Gährung eine Menge Alkohol zu erhalten, welche dem Gesammtgehalt an Stärke entspricht. Steht die Kohlensäure dabei unter einem Druck von 8 Atmosphären, so genügt eine Stunde zur Erreichung desselben Resultats. Die Gegenwart einer gewissen

Menge Kleber erleichtert die Saccharification. Der Kleber darf aber nicht höher als bis auf 60° erwärmt werden. Wenn man mit reinem Stärkemehl arbeitet, so setzt man deshalb zweckmässig etwas Kleber oder einfacher zerriebene Gerste zu. Wenn man bedenkt, dass bei dem Gährungsprocesse die Kohlensäure in grösserer Menge umsonst geliefert wird, als zu der Saccharification der Stärke erforderlich ist, dass ferner Dextrin, Traubenzucker, Bier, Alkohol nach dieser Methode sehr rein und ohne jeden schlechten Geschmack sich darstellen lassen, welch letzterer auch ebensowenig den als Viehfutter zu verwendenden Rückständen anhaftet, so lässt sich dem Verfahren eine Bedeutung nicht absprechen.

Franz Dietrich in Marten und Guido Schnitzer in Schwäbisch Hall erleichtern die Gewinnung von Weinsäure und ihren Salzen aus den Rückständen der Weinbereitung, Weinstein, Weinhefe, Trestern und dergleichen, dadurch, dass sie diese durch directes Feuer oder Dampf auf 140 bis 170° C. erhitzen. Dadurch werden die störenden Körper, Hefe, Schleim, Extractivstoffe theils unlöslich, theils in solche Formen übergeführt, dass sie der nachherigen Auslaugung der Weinsäure kein Hinderniss entgegensetzen und sich aus der Lösung leicht absetzen. (D. P. No. 1758, v. 26. Januar 1878.)

Carl Adolf Sahlström in Stockholm. Verfahren zur Fabrikation von Hausenblasesurrogat, Gelatine und Leim aus Fischen und Fischabfällen durch Behandlung derselben mit Chlorkalklösung (85 g auf 25 bis 30 l Wasser während 3 bis 4 Stunden), dann mit übermangansaurem Kali (5 g auf 25 bis 30 l Wasser während 30 bis 40 Minuten) und mit salpetrigsaurem oder schwefligsaurem Gas.

Henry Prosper Ollivier Lissagaray in Pantin (bei Paris). Verfahren zur Fabrikation von assimilirbarem Dünger aus Leder, Lederrückständen, Horn, Federn u. dergl. durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen bei erhöhter Temperatur. (D. P. No. 1535, v. 13. Novbr. 1877.)

Das Leder wird in offenen Körben in ungefähr 10 pCt. concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Wasser getaucht, wovon es innerhalb 1 bis 5 Minuten 50 pCt. seines Gewichtes absorbirt. Der freien Luft ausgesetzt, verliert das so getränkte Rohmaterial einen Theil des absorbirten Wassers und infolge der durch dies Verdunsten hervorgebrachten Concentration der Säure, übt letztere eine chemische Wirkung auf das Leder u. s. w. aus, infolge welcher dasselbe brüchig und leicht mahlbar wird. Diese Reaction wird durch Anwendung von Wärme erleichtert. Ein besonderes Kennzeichen dieser Reaction ist das theilweise Schmelzen und Aufblähen des Leders. Ein Zusatz von Ammoniak-Alaun oder anderen ähnlichen Mineralsubstanzen hat den Zweck, die Masse in der Hitze weniger verbrennlich zu machen und

deren Oberfläche vor Schmelzen zu schützen. Das Bad zum Tränken des Leders besteht z. B. aus

Schwefelsäure von 66° B. . . .	12	Theile,
Ammoniak-Alaun	12	-
Wasser	12	-

Die Einwirkung der Wärme auf das getränkte Leder soll zwischen 120 und 150° C. bei Abschluss der Luft stattfinden, weil sonst bei dieser Temperatur die organische Materie verbrennen könnte. Zur Ausführung der Erstetung hat der Erfinder einen eigenthümlichen Ofen construirt. In den Ofen wird Chlorgas geleitet, um die penetranten Emanationen zu zerstören, die hin und wieder durch die in der Wärme auf stickstoffhaltige Materien wirkende Schwefelsäure entstehen könnten. Sobald die Zubereitung des Leders im Ofen beendigt ist, wird das Product herausgezogen und nach Abkühlung, vermittelst der Carr'schen Mühle, zu feinem Pulver gemahlen und zum Gebrauche abgeführt.

Sören Sörensen in Kopenhagen. Verfahren zur Fabrikation künstlichen Leders aus Lederabfällen. (D. P. No. 1694, v. 22. Sept. 1877.) Die zerkleinerten Lederabfälle werden mit Ammoniak und um das Product gegen Wasser widerstandsfähig zu machen, mit in Terpentinöl aufgeschwelltem Kautschuk in einer Knetmaschine durchknetet und dann gepresst. Für Sohlleder z. B. wird genommen 25 Th. festes Gummi, 67 Th. Ammoniakflüssigkeit, 67 Th. Lederabfälle.

William Henry Eales in Dresden. Zündschnur. (D. P. No. 1853, v. 3. Juli 1877.) Nitrirte Pflanzenfasergespinnste werden mit einer Lösung von salpeter-, chlor-, chrom- oder pikrinsauren Salzen oder mit gelbem oder rothem Blutlaugensalz oder mit Mischungen dieser Körper behandelt.

Campbell Morfit in Baltimore. Conserven. (Engl. P. No. 3087, v. 14. Aug. 1877.) Die Nahrungsmittel werden mit Gelatine eingekocht und getrocknet.

Fr. Jos. Chevet in Paris. Concentrirte Nahrungsmittel. (Engl. P. No. 3186, v. 21. Aug. 1877.) Das Verfahren läuft auf die schon öfter vorgeschlagene und ausgeführte Idee hinaus, Fleischextract mit verschiedenen Mehlarten zu vermischen.

O. Thümmel in Berlin. Herstellung bernsteinhaltiger Seife. (D. P. No. 1893, v. 23. Dec. 1877.) Bernstein wird mit Oel zum Schmelzen erhitzt. Dann wird die Masse verseift.

T. Schreiber in Paris hat ein D. P. (No. 1774, v. 6. Nov. 1877) auf einen continuirlichen Ofen zum Wiederbeleben der Knochenkohle erhalten. Derselbe enthält gewellte oder gerade Retorten aus Gusseisen mit Mantel aus feuerfestem Material und automatischer Trockenvorrichtung.

Julius Pintsch in Berlin. Destillirofen zum Vergasen von Fettstoffen jeder Art. (D. P. No. 1797, v. 3. Juli 1877.) Der Ofen dient zur Erzeugung des Fettleuchtgases, das zur Gasbeleuchtung für Eisenbahnen (z. B. Niederschlesisch-Märkische, Underground railway in London) angewendet wird. Es kommen dabei zwei Retorten zur Anwendung. Die flüssigen Fettstoffe fliessen in die obere derselben, welche zur Schonung und leichteren Reinigung eine lange, die Fette aufnehmende Schale enthält. Die Destillationsproducte gelangen zur vollständigen Zersetzung in die untere, heissere Retorte. Von da kommen die Gase in die Vorlage, die hier tiefer als die Retorten angebracht ist, damit mitgerissener Theer nicht wieder in diese zurückfliessen und durch seine Zersetzungsproducte die Leuchtkraft des Gases schwächen kann.

James Coxeter und S. Jos. Coxeter. Galvanische Batterie. (Engl. P. No. 2997, v. 7. Aug. 1877.) Die äusseren Zellen bestehen aus wasserdichtem Gewebe, das mit einer nichtleitenden Substanz bekleidet ist. Der Raum zwischen jenen und der inneren porösen Zelle ist mit platinirtem Metall in Verbindung mit Braunstein und Kohlepulver ausgefüllt. Der andere Pol in der inneren Zelle ist Zink, die erregende Flüssigkeit Salmiaklösung.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Mannheim. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Dimethylanilin und andern tertiären aromatischen Monaminen. (D. P. No. 1886, v. 15. December 1877.) Die bei diesem Verfahren in Anwendung kommenden Reactionen sind im wesentlichen dieselben, mittelst welcher Charles Lauth violette Farbstoffe aus Paraphenylendiamin dargestellt hat [1]). Durch Einführung von Methyl u. s. w. gehen diese Farbstoffe in blaue und grüne Farben über. Die schwierige Darstellung des Phenylendiamins verbot die praktische Ausführung des Lauth'schen Verfahrens. Im vorliegenden Patent ist nun Dimethylanilin der Ausgangspunkt. Es wird zunächst durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit Nitrosodimethylanilin dargestellt. Dieses wird mittelst Schwefelwasserstoffs zu Amidodimethylanilin reducirt. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung des salzsauren Salzes wird nun der Oxydation unterworfen. Als Oxydationsmittel dient Eisenchlorid. Man kann auch zuvörderst das Amidodimethylanilin oxydiren und alsdann durch Schwefelwasserstoff den blauen Farbstoff erzeugen. Diese beiden Operationen müssen sehr schnell auf einander folgen. Der Farbstoff wird folgendermaassen abgeschieden. Die Mischung wird mit Kochsalz gesättigt; alsdann wird durch Chlorzink die Verbindung des Farbstoffs mit diesem Körper gefällt und filtrirt. Durch Behandlung des Niederschlags mit

[1]) Diese Berichte IX, S. 1035.

Wasser wird demselben der leicht lösliche Farbstoff entzogen. Die Lösung wird wiederum mit Kochsalz gesättigt und durch Chlorzink gefällt. Der Niederschlag wird filtrirt, gepresst, getrocknet und kommt so in den Handel. An Stelle des Dimethylanilins können analoge Verbindungen verwendet werden.

Berichtigungen.

Heft	8,	Seite	873,	Zeile	26	v. o.	lies: „nahestehende" statt „nachstehende".
-	11,	-	1325,	-	11	v. o.	lies: „F. W. Clarke" statt „J. W. Clarke".
-	12,	-	1412,	-	2	v. u.	lies: „275°" statt „295°".
-	12,	-	1412,	-	18	v. u.	lies: „Krafft" statt „Kraff".
-	12,	-	1453,	-	26	v. o.	lies: „aus der Lösung" statt „aus ..... Erkalten"
-	12,	-	1453,	-	4	v. u.	lies: „in heissem Wasser leichter, und in Alkohol" statt „in heissem Wasser, sowie in Alkohol".
-	12,	-	1454,	-	5	v. o.	lies: „Die aus Alkohol umkrystallisirte" statt „Die . . . gereinigte".
-	12,	-	1458,	-	7	v. u.	lies: „$C_{25}H_{26}O_9$" statt „$C_{25}H_{26}O_3$".
-	12,	-	1460,	-	12	v. u.	lies: „O_7" statt „O_9".

Nächste Sitzung: Montag, 14. October 1878.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 14. October 1878.

In der Aula der kgl. Gewerbe-Akademie, Kloster-Strasse 36.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung mit dem Hinweis, dass er die Mitglieder der Gesellschaft zur heutigen Sitzung durch Circular nach der Aula der Gewerbe-Akademie eingeladen habe, weil die für künftig seitens des Herrn Director Hauchecorne der chemischen Gesellschaft freundlichst bewilligten Räume in der neuen Berg-Akademie gegenwärtig in ihrem inneren Ausbau noch nicht ganz vollendet seien. Auch die nächste Sitzung, am 28. October, müsste aus demselben Grunde hier abgehalten werden, und habe der Director der Gewerbe-Akademie, Herr Geheimerath Reuleaux, die Güte gehabt, auch für diesen Tag die Aula zur Verfügung zu stellen.

Aus dem Schoosse der Versammlung wird darauf hervorgehoben, dass die Berg-Akademie jetzt vom Mittelpunkte der Stadt weit entfernt liege, und daran die Bitte geknüpft, der Vorstand möge die Frage, nach einem geeigneten, und womöglich nach einem eigenen, Lokal für die Versammlungen der Gesellschaft noch einmal in gründliche Erwägung ziehen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ernst C. Hartwig,
John W. James,
Bruno Beyer,
Victor v. Wilm,
Gustav Praetorius-Seidler,
Wilh. Haussmann,
} Leipzig, Univ.-Laborat.;

Forster Morley [Fellow of University College, London] in Bonn a. Rh.;

J. Kjeldahl, Vorsteher des Carlsberg-Laboratoriums bei Kopenhagen;

W. G. Spence Paterson, Edinburgh, 24 Pitt-Street;
Hauptmann a. D. Westphal in Braunschweig;
Fritz Kleinschmidt aus Elberfeld,
Gustav Damm aus Elberfeld,
Wilh. Schnell aus Elberfeld,
Otto Klein aus Tübingen,
Eduard Hahn aus Petersburg,
Richard Knapp aus Stuttgart,
Gust. Vollmar aus Biedenkopf,
Albert Gerlach aus Barmen,
} Neues chem. Laborat. in Tübingen;
G. Stricker, stud. chem. in Bonn a. Rh.;
Dr. Franz Wilkens in Porz a. Rh. bei Wahn;
Stud. John Hagemann, University of Cincinnati, Ohio;
Dr. Joh. Berendes, Assist. a. botan. Institut in Halle a. S.;
Gustav Kothe in Mühlhausen [Thüringen];
A. Messaschmidt,
H. Schmidt,
} Univ.-Laborat. Strassburg i. E.;
C. A. Lobry de Bruyn in Leiden, Houtstraat 5;
Siegfried Hamburger, Berlin, Alexanderstr. 29;
D. A. Louis, Research Laboratory, Royal College of Chemistry, South Kensington S.W. London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Hamann Krey, Werkmeister der Fabrik Webau bei Weissenfels
Emil Riebeck, stud. chem. in Leipzig, Lindenstr. 9
Jul. Wagner, stud. chem. in Leipzig, Brüderstr. 12
} (durch O. Bach u. L. Ehrlich);
Alois Zink,
Joseph Fischer,
} Chemiker der österr. Alizarin-Fabriksgesellsch. Königsberg b. Eger [Böhmen] (durch A. Oeser und H. v. Perger);
Dr. A. Rüdiger, Apotheker, Homburg v. d. Höh (durch Victor Meyer und W. Weith);
Fritz Hösch, Fabrikant in Barmen (durch E. Jäger und C. Bulk);
Dr. A. v. Hasselt, Lehrer d. höh. Bürgersch. zu Assen [Holland] (durch B. v. d. Meulen und J. D. R. Scheffer);
Freiherr Dr. med. A. v. Longo-Liebenstein in Klagenfurt (durch C. Gaehtgens und O. Jacobsen);
Dr. Herm. Claassen in Tiegenhof [Westpreussen] (durch C. Liebermann und F. Tiemann);
H. B. Rooseboom, Assist. a. chem. Laborat. d. Univ. zu

Leiden (durch A. P. N. Franchimont und J. M. van Bemmelen);

Dr. phil. Max Schäfer, Berlin, Rosenthalerstrasse 63, III (durch C. Herrmann und M. Grodzki);

R. T. Plimpton, stud. chem. in Bonn, Weberstr. 100 (durch O. Wallach und L. Claisen);

J. Rosicki, Chem. Laborat. der Cantonschule in Chur (durch Richard Meyer und A. Pinner);

S. Moulton Babcock in Göttingen, Univ.-Laborat. (durch L. M. Norton und S. Gabriel);

Chas. Lüdeking bei Frau Kunis in Freiberg, Nonnengasse 99, II
Robert Schwennicke, Leipzig, Salzgasse 6, III
Herm. Zscheye, Leipzig, Georgenstrasse 30, II
} durch A. Keil und L. Ehrlich);

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Theodor Langer. Lehrbuch der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Gährungsgewerbe. Leipzig 1878. (Vom Verf.)

Landauer. Analysi al Cannello. Traduzione dal tedesco di Vincenzo Zino. Torino 1878. (Vom Verf.)

W. Spring. La propriété que possèdent les fragments des corps solides de se souder par l'action de la pression. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Ferd. Gebhard. Ueber das Fluoranthen, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer. Inaug.-Dissert. Göttingen 1878. (Vom Verf.)

Herm. Hunnius. Beiträge zur Kenntniss des Acetophenons. Inaug.-Dissert. Göttingen 1878. (Vom Verf.)

Camille Petri. Ueber die Constitution der Fumarsäure und der Maleïnsäure. Ueber Tribrombernsteinsäure und Dibromacrylsäure. Inaug.-Dissert. Strassburg 1878. (Vom Verf.)

Ludw. Spiegelberg. Ueber mehrere Brom-, Nitrobrom- und Amidobrombenzolsulfosäuren. Inaug.-Dissert. Greifswald 1878. (Vom Verf.)

J. Kessler. Ueber die Bestimmung des Mangans, besonders in Eisen-Manganlegirungen. Bochum. (Vom Verf.)

Edmund O. von Lippmann. Der Zucker, seine Derivate und sein Nachweis. Wien 1878. (Vom Verf.)

Otto Lietzenmayer. Ein Beitrag zur Kenntniss der Chelidonsäure und der Aepfelsäure. Inaug.-Dissert. Erlangen 1878. (Vom Verf.)

Carl Zulkowsky. Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Pedro N. Arata. Estudis sobre la Goma del Quebrachis Colorado. Buenos Aires 1878. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 31. Juli 1878.

Anwesend die Herren: C. Liebermann, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, P. W. Hofmann, A. Holtz, G. Krämer, C. A. Martius, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann.

1) Die in der Sitzung vom 11. Mai als Commissäre des Vorstandes der Gesellschaft bestellten Herren: E. Schering und F. Tiemann berichten über die Resultate der Verhandlungen, welche sie behufs Anbahnung eines günstigeren Verlagsverhältnisses der Berichte sowohl mit der Dümmler'schen als mit verschiedenen anderen Buchhandlungen gepflogen haben. Der Vorstand beschliesst darauf endgültig die Berichte selbst zu verlegen und die Herren R. Friedländer und Sohn als seine buchhändlerischen Commissäre zu bestellen. Es wird eine, aus den Herren E. Schering, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission gewählt, welcher die Ausarbeitung eines detaillirten Contractes mit der genannten Buchhandlung mit der Verpflichtung übertragen wird, den Entwurf so bald wie möglich dem Vorstande zu definitiver Genehmigung vorzulegen.

2) Das Bureau wird beauftragt, den Director der Berg-Akademie, Herrn Bergrath Hauchecorne, im Namen des Vorstandes schriftlich um Erlaubniss zu bitten, die Sitzungen der Gesellschaft vom 14. October 1878 ab im Saale des neuen Institutes der Berg-Akademie (Invaliden-Strasse No. 45) abhalten zu dürfen.

3) Der Redacteur wird ersucht, in Zukunft in dem letzten vor den grossen Ferien erscheinenden Hefte der Berichte den Termin zu veröffentlichen, bis zu welchem Arbeiten für das Ferienheft bei der Redaction eingeliefert werden müssen.

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

Mittheilungen.

449. E. Demole: Ueberführung des Dibromäthylens in ein Keton mit 4 Atomen Kohlenstoff mittelst unterbromiger Säure.

(Eingegangen am 8. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die letzthin von mir vorgeschlagene Theorie [1]) zur Erklärung der Oxydation und Polymerisation des Dibromäthylens durch freien Sauerstoff setzt die vorübergehende Bildung eines ungesättigten Körpers C_2HBr voraus. Letzterer würde sich unter Wiederaufnahme

[1]) Diese Berichte XI, 1807.

von HBr bald oxydiren und in Bromacetylbromid verwandeln, bald aber polymerisiren und zwar ebenfalls unter Wiederaufnahme von HBr je nach der Temperatur und dem Gehalte des umgebenden Mittels an Sauerstoff.

Um dieser Anschauungsweise irgend welchen Anhaltspunkt zu verschaffen, erachtete ich es für nothwendig die ungesättigte Verbindung zu isoliren zu suchen oder dieselbe doch wenigstens in eine beständige Verbindung überzuführen, um sich über deren Existenz nicht täuschen zu können.

Die unterbromige Säure besitzt bei nicht sehr hoher Temperatur die doppelte Eigenschaft, nämlich einerseits eine Quelle nascirenden Sauerstoffs zu sein und andererseits sich leicht mit ungesättigten Molekülen zu verbinden. Von diesem Gesichtspunkte aus liess sich erwarten, dass bei einer nicht sehr hohen Temperatur diese Säure in Berührung mit Dibromäthylen letzterem Sauerstoff abgeben würde, und dass der Uebergangskörper C_2 H Br, entstanden in Folge dieser Oxydation, sich mit 1 oder 2 Molekülen derselben unterbromigen Säure sättigen würde.

Der Versuch hat diese Voraussetzungen theilweise bestätigt, hat aber ferner auch noch zu unerwarteten Thatsachen geführt. In Folgendem werden die bezüglichen Details der Operationen mitgetheilt werden.

Einwirkung der unterbromigen Säure auf Dibromäthylen.

Reinem und frisch bereitetem Dibromäthylen wurde eine abgekühlte 5.3 procentige wässerige Lösung unterbromiger Säure im Verhältniss von 11 ccm auf 1 g Dibromäthylen zugefügt.

Die so erhaltene Mischung wurde während 1 Stunde tüchtig umgeschüttelt, wobei eine fühlbare Temperaturerhöhung beobachtet wurde [1]).

Nach Verlauf dieser Zeit ist die Reaction beendet und man beobachtet alsdann eine Volumverminderung des am Boden des Glaskolbens befindlichen Dibromäthylens, und ferner, dass die ganze Flüssigkeitsmasse durch Brom eine gelbliche Färbung angenommen hat, was uns einen sichern Beweis liefert, dass dieselbe keinen ungesättigten Körper mehr enthält. Sowohl die überstehende Flüssigkeit als auch die ölige Schicht wurden nun getrennt untersucht.

A. Flüssigkeit.

Dieselbe wurde mit Schwefelwasserstoff, jedoch unter Vermeidung eines Ueberschusses, behandelt, um das Quecksilberbromid abzuscheiden. Nachdem das HgS durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt

[1]) Bei einer Flüssigkeitsmenge von 1500 ccm mit einer Anfangstemperatur von 18° C. wurde nach einigen Minuten langem Schütteln eine Temperaturerhöhung von 20° C. beobachtet und war das Thermometer somit auf 38° C. gestiegen. Letztere Temperatur schien indessen nicht überstiegen worden zu sein.

worden, wurde letztere mit Aether behandelt und derselbe dann der Destillation unterworfen. Der Aether hinterliess einen Rückstand, der eine zwischen 200 — 210° C. destillirbare Säure liefert, deren Analysen mit der Formel der Bromessigsäure übereinstimmen. Die Bildung dieser Säure lässt sich leicht erklären sobald man sich erinnert, dass sich das Dibromäthylen unter dem Einfluss von Sauerstoff in Bromacetylbromid verwandelt und dieses durch Wasser in Bromwasserstoff und Bromessigsäure $C_2 H_3 BrO_2$ umgesetzt wird.

B. Oelige Flüssigkeit.

Dieselbe stellt eine schwere, klebrige, nach Brom riechende Masse dar. Auf den ersten Augenblick würde man sie für das Bromadditionsprodukt des $C_2 H_2 Br_2$ mit Br_2 halten. Vor Luftzutritt geschützt, scheint dieser Körper keine Veränderung zu erleiden, aber sobald derselbe in dünner Schicht auf eine Glasscheibe gebracht wird, fängt er bald an zu krystallisiren in Folge Abdunstung eines flüchtigeren Bestandtheiles [1]).

Zur Beschleunigung dieser Trennung wurde das rohe Oel auf einem grossen Uhrglase während 4 — 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dieser Zeit blieb beim Erkalten eine braune, feste, krystallinische Masse zurück. Auf leichte und vollständige Weise wird die Reinigung dieses Körpers erzielt, wenn man ihn zwischen porösen Thonplatten presst und dann 2 — 3 Mal aus starkem, heissen Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man ihn in grossen prismatischen, büschelweise gruppirten Krystallen, deren Schmelzpunkt zwischen 89 — 90° C. liegt und die bei einer 100° C. etwas übersteigenden Temperatur zersetzt werden. Was seine Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so gestalten sich dieselben folgendermaassen: In kaltem Wasser ist er beinahe vollständig unlöslich, von kaltem Alkohol wird er wenig gelöst, dagegen löst er sich in ziemlicher Menge in starkem, kochenden Alkohol, in Aether, sowie in kochendem Methyl- und Amylalkohol. Der geschmolzene Körper besitzt bei 0° das spec. Gew. von 2.88.

Eine beträchtliche Zahl mit einander übereinstimmender Analysen führen zu der Formel $C_4 H_2 Br_6 O$, obgleich die für den Wasserstoff gefundenen Zahlen etwas zu hoch sind.

Von Brom und Säuren wird dieser Körper sogar in der Wärme nicht merklich angegriffen; heisse alkoholische Kalilösung scheint nicht rasch zerstörend darauf einzuwirken. Nach 5 stündigem Erhitzen auf 150° in geschlossener Röhre mit Acetylchlorid wurde beim Oeffnen derselben keine Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet und

[1]) Ein Theil des rohen Oeles wurde destillirt, aber über 100° erhitzt fängt es an sich zu zersetzen; bei 205° geht eine unter Zersetzung destillirende Flüssigkeit über, deren Analysen der Formel $C_2 H_2 Br_4$ entsprechen.

der umkrystallisirte Inhalt ergab bei der Analyse immer wieder der Formel $C_4H_2Br_6O$ entsprechende Zahlen. Essigsäureanhydrid hat unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls keine Veränderungen des Körpers hervorgerufen.

Aus diesem Verhalten muss angenommen werden, dass der betreffende Körper, obgleich sauerstoffhaltig, keine Hydroxylgruppe enthalte, und dass daher der Sauerstoff 2 Valenzen des Kohlenstoffes binde. Der Körper ist daher ein Aldehyd, Keton oder Alkyloxyd und seine Constitution wurde mittelst Oxydation und Reduction zu ermitteln gesucht.

Reduction der Verbindung $C_4H_2Br_6O$.

Zu diesem Zwecke wurde ein langsamer Salzsäurestrom durch eine heisse, alkoholische Lösung des Körpers, in welcher sich Natriumamalgam (5 pCt.) befand, geleitet. Nach Verlauf von 1—2 Stunden ist die Reaction beendigt und die saure Flüssigkeit wurde hierauf mit Natriumcarbonat neutralisirt, filtrirt und unter Umschütteln mit einer conc. Natriumbisulfitlösung versetzt. Nach 1 stündigem Contakt wurden die Krystalle getrennt, mit Aether ausgewaschen, getrocknet und dann mit ihrem Volumen Natriumcarbonat und Wasser versetzt. Das Ganze wurde nun der Destillation unterworfen, wobei ein mit viel Wasser gemischter Körper, der flüchtiger als dieses ist, erhalten wurde. Das so erhaltene wässerige Destillat wurde mit Aether behandelt, letzterer dann über Kaliumcarbonat getrocknet und nachher destillirt. Nach dem Uebergange des Aethers wurde eine kleine Menge eines gegen 79—81° C. siedenden Körpers, der mit gewöhnlichem Alkohol keinerlei Aehnlichkeit besitzt, und dessen Analysen mit der Formel C_4H_8O derjenigen des Aethylmethylketons, übereinstimmen, erhalten. Mit Natriumbisulfit gibt der Körper eine krystallinische Verbindung, die nach vorheriger Reinigung, bei der Analyse die der Formel $C_4H_9NaSO_4$ entsprechende Zahlen liefert. Diesen Versuchen gemäss kann man annehmen, dass der der Reduction unterworfene Körper $C_4H_2Br_6O$ nichts anderes ist als ein Keton, nämlich Hexabromäthylmethylketon.

Oxydation des Hexabromäthylmethylketons.

Zur besseren Aufklärung der Constitution dieses Körpers und zur Aufhellung einer interessanten Frage wurde derselbe der Oxydation unterworfen. Es handelte sich nämlich darum zu erfahren, welches die Oxydationsprodukte sein würden, im Falle die 6 Bromatome nur an die 2 endständigen Kohlenstoffatome der Kette gebunden wären, nämlich $CBr_3 - C = O - CH_2 - CBr_3$.

Wenn das Popoff'sche Gesetz für die bromirten Ketone ebenfalls gültig ist, so würde man durch Oxydation eine zweibasische Säure,

die Malonsäure neben Kohlensäure erhalten, dagegen Mesoxalsäure und Kohlensäure, wenn sich die 6 Bromatome auf 3 Kohlenstoffatome vertheilen, nämlich $CHBr_2 \cdots C = O \cdots CBr_2 \cdots CHBr_2$.

Rauchende Salpetersäure greift bei der Wasserbadtemperatur die Verbindung $C_4H_2Br_6O$ heftig an und nach und nach verschwindet diese unter stromweiser Entwicklung von Dämpfen. Letztere wurden nach vorherigem Waschen mit Wasser in ganz klares Barytwasser geleitet und schon nach ganz kurzer Zeit trübte sich dieses in Folge der Bildung von Bariumcarbonat, was entschieden die Entstehung von CO_2 beweist. Die Oxydation ist beendet, sobald die Bromverbindung verschwunden und beim Erkalten der salpetersauren Lösung nichts mehr auskrystallisirt. Die salpetersaure Lösung wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und 2—3 Mal umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man blättrige Krystalle, die kein Brom enthalten, in Wasser und Alkohol löslich und sehr sauer sind, und deren Schmelzpunkt bei 139—140° C. liegt. Die wässerige Lösung der Säure ist durch Chlorcalcium nicht fällbar. Die bei 100° C. getrocknete und analysirte Substanz führt zu Zahlen, die der Formel $C_3H_4O_4$, derjenigen der Malonsäure, entsprechen. Die wässerige Lösung der Säure mit Barythydratlösung versetzt und der Ueberschuss der letzteren mittelst Kohlensäure entfernt, hinterlässt beim Abdampfen eine krystallinische Kruste, welcher die Formel $C_3H_2BaO_4$ zukömmt. Dieses Salz, das sich in Wasser und selbst in heissem wenig löst, ist kein anderer Körper als das neutrale Bariummalonat. Aus diesen Thatsachen ergibt es sich mithin, dass im Hexabromäthylmethyketon, erhalten mittelst $C_2H_2Br_2$ und $BrOH$, die 6 Bromatome in gleicher Weise auf die 2 endständigen Kohlenstoffatome der Kette vertheilt sind, und dass die Constitution des betreffenden Ketons $CBr_3 \cdots C = O \cdots CH_2 \cdots CBr_3$ ist. Ferner findet bei der Oxydation dieser Verbindung die Spaltung nach dem Popoff'schen Gesetze statt, aber wegen der Gruppen CBr_3 entsteht CO_2 und eine zweibasische Säure, die Malonsäure.

Schlussfolgerungen.

Aus Gesagtem scheint es festgestellt zu sein, dass sich bei der Oxydation des Dibromäthylens, wie ich es vermuthete[1]), wirklich ein Uebergangskörper C_2HBr, Bromacetylen, im status nascendi oder ein Isomerer bildet. Bei niederer Temperatur polymerisirt sich dieser Körper unter Wiederaufnahme von HBr, während er bei höherer Temperatur zugleich Sauerstoff und Bromwasserstoff aufnimmt und in Bromacetylbromid übergeht. In Gegenwart von $BrOH$ verdoppelt sich sein Molekül, sättigt sich mit HBr und Br und bildet so den

[1]) Diese Berichte XI, 1307.

sekundären Hexabrombutylalkohol, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen.

1) $2(C_2HBr) + BrOH = CBr_2 \cdots CHOH \cdots CH \cdots CBr$;

2) $CBr_2 \cdots CHOH \cdots CH \cdots CBr + HBr + Br_2$
$= CBr_3 \cdots CHOH \cdots CH_2 \cdots CBr_3$.

Die Gruppe CH.OH kann wahrscheinlich nicht als solche in der Nähe von so vielen Bromatomen existiren und wandelt sich in die Gruppe C = O um, wodurch Hexabromäthylmethylketon entsteht. Die Leichtigkeit, mit der sich dieser Uebergangskörper polymerisirt und oxydirt ist bemerkenswerth. Freier Sauerstoff bildet damit den Typus Aldehyd, nascirender Sauerstoff und BrOH den Typus Keton unter Verdopplung seines Moleküles. Vielleicht wird es gelingen zum Typus Aethylenoxyd unter veränderten Bedingungen, was übrigens diese Untersuchungen bezwecken, zu gelangen.

Vevey, 6. October 1878.

---

450. F. Beilstein: Ueber die Scheidung des Zinks vom Nickel.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Mai 1878; eingegangen am 5. October.)

Wöhler's Verfahren, nach Zusatz von Kali und Blausäure das Zink durch Einfach-Schwefelkalium zu fällen, ist bis jetzt das einzige exacte Verfahren zur Trennung des Zinks vom Nickel. Demselben haften leider mehrere Uebelstände an. Das aus alkalischer Lösung gefällte Schwefelzink verstopft ausserordentlich die Poren des Filters und ist mühsam zu waschen. Es ist nothwendig, freie Blausäure anzuwenden oder eine frisch bereitete Lösung chemisch reinen Cyankaliums. Eine Lösung von Cyankalium, die nur einige Zeit gestanden hat, ist ganz unbrauchbar (Klaye und Deus, Zeitschr. f. analytische Chemie 10, 197). Endlich hat man im Filtrat vom Schwefelzink zunächst das überschüssige Cyankalium zu zerstören, ehe das Nickel gefällt werden kann.

Diese Umstände veranlassten bereits Klaye und Deus[1]), sich nach einer anderen Scheidungsmethode umzusehen, und sie fanden, dass Brunner's Verfahren[2]), richtig ausgeführt, durchaus befriedigende Resultate giebt. Danach wird die stark verdünnte Lösung der Chloride oder Nitrate (1 g Oxyde in wenigstens 500 ccm Wasser gelöst) mit Soda bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags versetzt und letzterer durch einen Tropfen Salzsäure gelöst. Man leitet nun Schwefelwasserstoff ein und sobald der Niederschlag von Schwefel-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, 190.
[2]) Jahresb. f. Chemie 1858, 621.

zink nicht mehr zunimmt, giebt man einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und fällt das Zink völlig aus. Eine zu grosse Menge Natriumacetat und jede Erhitzung ist durchaus zu vermeiden.

Wie ich oft Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen, giebt Brunner's Verfahren in der That gute Resultate, aber nur wenn es sich um kleine Mengen Substanz handelt (Bruchtheile eines Grammes) oder doch das Zink nicht zu sehr überwiegt. Handelt es sich aber um die Trennung kleiner Mengen Nickel von stark überschüssigem Zink, so ist die Trennung eine ungenügende. Ein solcher Fall bietet sich fast regelmässig bei der Analyse von Messing dar. Wie bekannt, enthält das käufliche Kupfer meist einige Zehntel Procent Nickel und Kobalt, und diese Metalle begleiten natürlich das Kupfer in seinen Legirungen. Hat man bei einer Messinganalyse Kupfer, Blei und Eisen in bekannter Weise abgeschieden, so erhält man mit Schwefelammonium wohl stets ein mehr oder weniger grau gefärbtes Schwefelzink. Wendet man nun in diesem Falle das Brunner'sche Verfahren an, so fällt das Schwefelzink zwar völlig weiss aus, die Fällung ist aber lange keine vollständige, und zwar bleibt um so mehr Zink in Lösung, je grösser die angewandte Menge Substanz war. (Zu genauen Metallanalysen werden 10 g und mehr Substanz angewandt.) Bei der Fällung des Zinks als Zinksulfid ist die äquivalente Menge Salz- oder Salpetersäure frei geworden, welche einen Theil des Zinks in Lösung hält. War nur eine kleine Menge Substanz in Arbeit genommen, so wird auch nur wenig Säure frei und der Zusatz einiger Tropfen schwacher Natriumacetatlösung genügt, um die lösende Wirkung der freien Mineralsäure zu paralysiren. Bei grossen Mengen Zink ist dieses wenige Acetat natürlich ohne Wirkung. Gelänge es auf eine einfache Weise, die frei gewordene Säure in der Flüssigkeit auf eine bequeme Weise bis auf das erlaubte Minimum abzustumpfen, so wäre das Brunner'sche Verfahren in allen Fällen anwendbar. Dies lässt sich nur so ausführen, dass man das gefällte Schwefelzink abfiltrirt, das Filtrat neutralisirt und dann aufs Neue mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dadurch wird aber das Verfahren ein sehr zeitraubendes und ich sah mich deshalb nach einem anderen Trennungsmittel um.

Augenscheinlich ist die Essigsäure eine zu schwache Säure, um die Fällung des Nickels zu verhindern, die Salz- oder Salpetersäure aber insofern eine zu starke Säure, als durch sie auch etwas Zink in Lösung gehalten wird. Es kam also nur darauf an, eine Säure zu finden, welche in ihrer Wirkung zwischen der Essig- und der Salzsäure die Mitte hält. Die ersten Versuche wurden mit Ameisensäure ausgeführt, welche Delffs[1]) zur Scheidung des Zinks vom

[1]) Jahresb. d. Chemie f. 1860, 643.

Nickel empfiehlt. Allein ich konnte einen Unterschied in der Wirkungsweise beider Säuren nicht wahrnehmen. Bei Gegenwart freier Ameisensäure fällt anfangs weisses Zinksulfid aus, das sich aber bald grau färbt. Ebenso verhielt sich Valeriansäure. Etwas bessere Resultate wurden mit Milchsäure erhalten. Vollkommen befriedigend fielen aber die Versuche mit Citronensäure aus.

Bei Gegenwart von Citronensäure (und citronensaurer Salze) wird das Zink völlig durch Schwefelwasserstoff gefällt, während alles Nickel in Lösung bleibt. Zur Erlangung exacter Resultate verfährt man in folgender Weise.

Die genügend stark verdünnte Lösung[1]) der Nitrate oder Sulfate wird mit Ammoniak bis zu alkalischer Reaction versetzt und dann mit reiner Citronensäure angesäuert. In die völlig erkaltete Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht, wozu ein 5—10 Minuten langes Einleiten in den gewöhnlichen Fällen hinreicht. Bei viel Zink leitet man je 5 Minuten lang Schwefelwesserstoff ein, lässt eine halbe Stunde stehen und wiederholt dies so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Stehen nicht verschwindet. Man vermeidet auf diese Weise ein unnützes, allzu langes Einleiten von Schwefelwasserstoff, wodurch auf die Dauer doch Spuren von Schwefelnickel mit niedergerissen werden könnten.

Das gefällte Zinksulfid bleibt 24 Stunden lang kalt stehen und wird dann als solches gewogen. Das Filtrat verdampft man auf ein kleines Volumen und fällt, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, das Nickel elektrolytisch. Dieser letzteren Bestimmung wegen hat man darauf zu sehen, eine salpetersaure Lösung der Metalle zu bekommen, da bekanntlich Salmiak der elektrolytischen Fällung des Nickels hinderlich ist.

Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus citronensaurer Lösung ist eine vollständige, die eingeengten Filtrate blieben auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfid klar. Deutlicher noch sprechen folgende Zahlen für die Zuverlässigkeit der Methode.

1) 1 ccm einer Lösung von Zinkvitriol, enthaltend 5.3136 g Zinkoxyd im Liter, wurde mit 50 ccm einer Lösung von Kalium-Nickelsulfat ($K_2SO_4 . NiSO_4 + 6H_2O$), enthaltend 13.9917 g in $\frac{1}{2}$ Liter, gemischt. Erhalten: 0.0066 g Zinksulfid.

	Angewandt	Erhalten
ZnO	0.0053 g	0.0055 g.

2) Je 25 ccm der obigen Zink- und Nickellösung wurden gemischt und erhalten: ZnS = 0.1592 g und Ni = 0.0954 g.

---

[1]) Hampe (Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, 363) empfiehlt mindestens 2 Liter für je 1 g Substanz, was nur bei wenig Substanz ausführbar ist.

	Angewandt	Erhalten
ZnO	0.1328 g	0.1329 g
Ni	0.0945 -	0.0954 -

Zum Gelingen des Versuches ist es durchaus nothwendig, jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden. Auch schadet ein unnütz lang fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff. Es ist oben angegeben, wie diese Bedingung bequem eingehalten werden kann.

Anhangsweise mögen noch folgende Erfahrungen über die Scheidung des Zinks vom Nickel hier Platz finden.

1) Aus einer ammoniakalischen Nickellösung kann durch genügend Natronlauge alles Nickel ausgefällt werden. Versetzt man aber eine gemischte Zink- und Nickellösung mit Ammoniak und dann mit Natronlauge, so ist das gefällte Nickeloxydul stark zinkhaltig. Es gelingt nicht, selbst durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit Natronlauge, einen zinkfreien Niederschlag zu erhalten.

2) Fleischer[1]) empfahl, die Lösung mit überschüssigem Alkali zu versetzen, Natriumhypochlorid zuzusetzen und zum Kochen zu erhitzen. Alles Nickel wird dann als schwarzes Nickeloxyd gefällt. Klaye und Deus[2]) wandten dies Verfahren so an, dass sie die Lösung der Metalle mit überschüssigem Cyankalium und Aetzkali versetzten und dann Chlor einleiteten. Der Nickelniederschlag war zinkhaltig.

Ich fand es bequemer, die Lösung mit überschüssigem Natron zu versetzen, Brom hinzuzugeben und dann zum Kochen zu erhitzen. Die Fällung des Nickels ist eine vollständige, aber ein Theil des Zinks geht in den Niederschlag ein. Löst man nun das Nickeloxyd in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Natron und Brom, so wird ein fast vollkommen zinkfreier Niederschag erhalten. Die beiden Metalle können also wirklich durch Natriumhypobromid getrennt werden, nur ist eine mehrmalige Fällung nöthig. Das Verfahren hält daher keinen Vergleich aus mit der Trennungsmethode durch Schwefelwasserstoff in citronensaurer Lösung.

3) Das Nickel wird aus ammoniakalischer Lösung sehr leicht durch den galvanischen Strom niedergeschlagen, das Zink nur schwer. Ich hoffte deshalb, beide Metalle auf elektrolytischem Wege scheiden zu können. Die Resultate waren aber ganz unbefriedigend. Aus einer schwach sauren Lösung fiel das Nickel nicht vollständig heraus, während aus ammoniakalischer Lösung dem Nickel Zink beigemengt war.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) 2, 48.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, 201.

451. E. v. Gerichten: Ueber β-Chlorcymol aus Thymol.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

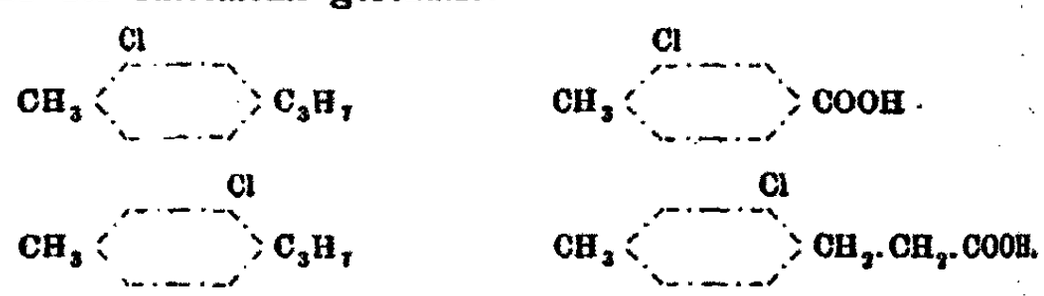
Dieses Chlorcymol lieferte bei der Oxydation eine Säure, der entweder die Formel: $C_6H_3 . CH_3 . Cl . C_2H_4 . COOH$ oder: $C_6H_3 . C_3H_7 . Cl . COOH$ zukam, d. h. sie musste angesehen werden als eine p-Methyl-o-hydrozimmtsäure oder als eine gechlorte nähere Isomere der Cuminsäure. Während also in dem Falle, wo das Chlor in näherer Beziehung zum Methyl, als zum Propyl im α-Chlorcymol ($CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1 : 2 : 4$) steht, in letzterem die Propylgruppe bei Oxydation carboxylirt und die Methylgruppe durch das Chlor geschützt wird, wird auf der anderen Seite im β-Chlorcymol ($CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1 : 3 : 4$), wo das Chlor in näherer Beziehung steht zu Propyl als zu Methyl, ersteres vollständig oder theilweise vor Oxydation gewahrt. (Cf. diese Ber. XI, S. 364.) Um die Constitution der aus dem β-Chlorcymol entstehenden Säure aufzuklären, wurde versucht, das dem β-Chlorcymol entsprechende β-Bromcymol darzustellen, ein Versuch, der misslang. Die Ausbeute aus ca. ½ kg Thymol (mit PBr_5) war sehr gering, ausserdem konnte dieses Bromcymol, dessen Siedepunkt schliesslich bei 224—226° C. ziemlich constant blieb, nicht rein erhalten werden, und die daraus erhaltene Säure gab allerdings ein in ähnlichen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Bariumsalz, wie die entsprechende gechlorte Säure, aber die geringe Menge machte ein weiteres Studium unmöglich. Die Möglichkeit der Isopropylnatur der C_3H_7-Gruppe im Thymol in Betracht ziehend, hatte ich gehofft, diese Säure vielleicht identificiren zu können mit der direct aus Cuminsäure mit Brom entstehenden Bromcuminsäure; in dieser war das Brom zu Propyl in Orthostellung zu erwarten. Letztere wurde durch directe Einwirkung von Brom auf Cuminsäure gewonnen; das Bariumsalz, in schönen Blättern krystallisirend, gab bei 100° getrocknet: 22.5 pCt. Ba, verlangt 22.1 pCt. Ba; Schmelzpunkt der mehrmals umkrystallisirten Säure, 151—152° C. (uncorr.) Sie ist jedenfalls identisch mit der Bromcuminsäure von Naquet und Louguinine (Jahresber. 1866, 371); letztere geben aber den Schmelzpunkt 146° an.

Bei Behandlung der gechlorten Säure aus β-Chlorcymol mit Natriumamalgam wurde eine chlorfreie Säure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den constant bleibenden Schmelzpunkt 103° C. zeigte. Sie krystallisirt in langen, weissen Nadeln, unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. In verschiedenen Parthien dargestellt, wurde aus jeder das Ammonsalz und aus diesem durch Fällen mit Silbersalpeter das Silbersalz gewonnen, letzteres mit kaltem

Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und analysirt: 39.8 pCt., 39.3 pCt., 40.1 pCt. Ag, verlangt sind für $C_6H_4 . CH_3 . C_3H_4 . COO Ag$ oder $C_6H_4 . C_3H_7 . COO Ag$: 39.9 pCt. Ag.

Da die Schmelzpunkte der beiden bekannten Säuren der Formel $C_6H_4 . C_3H_7 . COOH$ viel höher liegen (Cuminsäure Schmelzpunkt 114°, p-Normalpropylbenzoësäure (Paternò) mit noch ca. 20° C. höherem Schmelzpunkte als Cuminsäure), so bleibt für meine Säure aus β-Chlorcymol nur die Auffassung als eine paramethylirte Hydrozimmtsäure übrig: $C_6H_4 . CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$, was, wenn es gestattet ist, constante Schmelzpunktsdifferenzen homologer u. s. w. Körper als entfernteres Beweismaterial heranzuziehen, auch dadurch bestätigt wird. So verhält sich die Benzoësäure, Schmelzpunkt 121°, zur Hydrozimmtsäure, Schmelzpunkt 47°, wie die p-Toluylsäure, Schmelzpunkt 177°, zur p-Methylhydrozimmtsäure, Schmelzpunkt 103°; in beiden Fällen ist die Schmelzpunktsdifferenz genau dieselbe 74°. Natürlich soll das nicht als absolut stichhaltiger Beweis gelten für die Constitution der Säure, aber solche constante Schmelzpunktsdifferenzen finden sich sehr oft. Der schlagendste Beweis für die obige Auffassung der Säure vom Schmelzpunkt 103° wäre ihre Darstellung aus p-Tolylaldehyd mit Zuhülfenahme der Perkin'schen Reaction. Aus der so entstehenden p-Methylzimmtsäure müsste sich leicht die Hydrosäure gewinnen lassen. Ich werde versuchen dieses zu bestätigen.

Während also α-Chlorcymol bei der Oxydation α-Chlortoluylsäure liefert, wird im β-Chlorcymol die Propylgruppe nicht ganz, wie Ira Remsen meinte, sondern nur theilweise vor der Oxydation durch die Nähe des Chloratoms geschützt:



Wie die Entstehung der p-Methylhydrozimmtsäure aus Thymol als Beweis gilt für die Normalstruktur des Propyls im Thymol, so ist damit auch der erste stichhaltige Beweis erbracht für jene von Ira Remsen zuerst ausgesprochene Ansicht vom schützenden Einflusse negativer Atome auf benachbarte Alkylgruppen bei Einwirkung oxydirender Agentien. — Was nun noch die Bemerkung Ira Remsen's [1]) zu meiner hier bezüglichen Abhandlung auf S. 364 dieses Jahrgangs anbelangt, so gipfelt dieselbe wesentlich in der Abweisung eines Einwandes, den ich nicht sowohl gegen die Art einer Beweisführung Ira Remsen's für den Satz, dass negative Atome oder

[1]) Diese Berichte XI, 921.

Atomgruppen benachbarte Alkylgruppen vor Oxydation schützen, sondern vielmehr gegen die Benützung dieses durch kein exactes Experiment bisher absolut bewiesenen „Principes" zur Feststellung der Struktur gerade jenes dort behandelten Brom-p-äthyltoluols erhoben hatte.

Er sagte: „Unsere Versuche liefern den Beweis, dass das Produkt der Einwirkung von Brom auf Paraäthyltoluol die Struktur besitzt": $CH_3 : Br : C_2H_5 = 1:2:4$. Nun erhält er aus letzterem Bromtoluylsäure und wendet nun jenes durch Untersuchungen über die Oxydation der Sulfosäuren des Mesitylens, Xylols u. s. w. nur wahrscheinlich gemachte „Princip" an zur Festsetzung der obigen Struktur des Bromäthyltoluols. „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." Dagegen hatte ich auf S. 366 dieses Jahrgangs Einwand erhoben; den letzten Satz dieser Besprechung benutzt Ira Remsen, um mir klar zu machen, dass Xylol, p-Aethyltoluol u. s. w. bei weiter gehender Oxydation Terephtalsäure, die Halogenderivate derselben aber nur halogenisirte p-Toluylsäure liefern. Darauf kommt es aber hier gar nicht an, sondern es handelt sich darum, ob z. B. im Brom-p-äthyltoluol das Aethyl oder das Methyl zuerst vom oxydirenden Agens angegriffen wird. Wird das Aethyl carboxylirt, so ist das eigentlich nicht auffallend, denn auch im p-Aethyltoluol wird die längere Seitenkette zuerst bei Oxydationen angegriffen. Es kann das Bromatom im Brom-p-äthyltoluol gerade so gut in näherer Beziehung stehen zu Methyl, wie zu Aethyl. Oder hat vielleicht Ira Remsen einen sicheren Beweis dafür erbracht, dass im Bromäthyltoluol ($CH_3 : Br : C_2H_5 = 1:3:4$) das Aethyl nicht zuerst oxydirt wird? Es ist das allerdings jetzt nach meinen Erfahrungen beim β-Chlorcymol höchst unwahrscheinlich, zur Zeit aber, als Ira Remsen die Constitution seines Bromäthyltoluols festsetzte, war die Möglichkeit wohl in Betracht zu ziehen, dass auch im Bromäthyltoluol ($CH_3 : Br : C_2H_5 = 1:3:4$) das Aethyl allenfalls zuerst oxydirt werden könnte und dieses durch exacte Versuche zu widerlegen.

Dass negative Atome überhaupt die Einwirkung oxydirender Agentien erschweren, ja sogar eine Methylgruppe vor Oxydation zu schützen vermögen, ist längst durch andere Arbeiten über Bromcymol, Bromxylol, Chlorcymol u. s. w. bewiesen und wird auch wieder durch die Oxydation des Bromparaäthyltoluols bestätigt. Hier handelt es sich aber darum, zunächst zu entscheiden, in welcher Beziehung das

negative Atom zu den beiden Alkylgruppen in Paradialkylderivaten des Benzols stehen muss, um das eine oder andere Alkyl vor dem ersten Angriffe oxydirender Agentien zu bewahren.

Erlangen, im September 1878.

---

452. H. Baker: Ueber einige Fluorverbindungen des Vanadins.

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

Obschon weder Fluoride noch Oxyfluoride des Vanadins beschrieben worden sind, so liess sich doch von dem allgemeinen Verhalten des Metalls auf eine Reihe von Oxyfluoriden schliessen, analog den von Marignac entdeckten Niobverbindungen. (Compt. rend. LX, 234. 1355. Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 49. CXXXVI, 295. Archives des Sciences Physiques et Naturelles XXIII, 278.)

Die folgende Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, die Bildungsweise und die Eigenschaften der Fluoxyvanadate festzustellen.

A. Kaliumfluoxyvanadate.

1) Blätteriges Kaliumfluoxyvanadat $6KF.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$. Vanadpentoxyd löst sich leicht und unter bedeutender Temperaturzunahme in Wasserstoffkaliumfluoridlösung. Beim Erkalten setzen sich aus der Lösung gelbe, krystallinische Kügelchen ab, die aus Anhäufungen von wahrscheinlich hexagonalen Täfelchen bestehen, welche man in keiner deutlicheren Krystallform zu erhalten im Stande ist. Das Salz löst sich in Wasser und liefert eine tiefgelbe Flüssigkeit mit saurer Reaction. Das trockne Salz riecht nicht nach Flussäure, greift auf Glas gelegt das Letztere nur langsam an; es ist unlöslich und wird von concentrirter Schwefelsäure nicht zerlegt.

Das Fluor wurde in fast allen Verbindungen, die hier beschrieben werden, auf folgende Weise bestimmt. Eine abgewogene Menge wurde in Wasser gelöst, kohlensaures Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt, mit Chlorcalciumlösung gefällt und das Ganze zur Trockne verdampft. Der feste Rückstand wurde sodann mit Essigsäure behandelt, der Ueberschuss von Säure verjagt, und der Niederschlag, der sich nach Aufnahme des Rückstandes mit Wasser abgeschieden, abfiltrirt und gewaschen. Der Calciumfluorid und Vanadinpentoxyd enthaltende Niederschlag wurde sodann getrocknet und mit starker Schwefelsäure erhitzt, die Flüssigkeit mit ein wenig Wasser verdünnt und dann Alkohol hinzugefügt. Nachdem man eine Zeit lang hatte stehen lassen, wurde das Calciumsulfat gesammelt, gewogen und schliesslich das Fluor daraus berechnet. — In einem anderen Theile des Salzes wurde das Kalium auf die Weise bestimmt, dass man die

Lösung mit Bleiacetat niederschlug, aus dem Filtrate den Bleiüberschuss mittelst Schwefelwasserstoff entfernte, und nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampfte; der Rückstand wurde geglüht und das hinterbliebene Kaliumsulfat gewogen.

Das Wasser wurde jedes Mal aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den die Verbindung beim Glühen in Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses von Bleioxyd erlitt.

Um die Menge des vorhandenen Vanadins festzustellen, erhitzte man eine bestimmte Menge des Salzes mit starker Schwefelsäure bis zur Vertreibung aller Flusssäure, verdünnte dann mit Wasser und reducirte durch schwefelige Säure; nachdem ein Ueberschuss der letzteren verjagt worden, titrirte man mit einer normalen Chamäleonlösung zur Bestimmung des Vanadins zurück.

Erste Darstellung: 0.2269 erforderten 13.72 ccm Chamäleonlösung (1 ccm = 0.007935 V_2O_5); 0.4398 lieferten 0.2934 K_2SO_4; 0.4085 lieferten 0.2618 K_2SO_4; 0.3173 gaben 0.2002 CaF_2; 0.2770 gaben 0.1125 CaO; 0.2080 gaben 0.0085 H_2O, und 0.2625 verloren 0.0125 H_2O.

Zweite Darstellung: 0.3745 erforderten 22.9 ccm Chamäleonlösung (1 ccm = 0.007943 V_2O_5); 0.4270 lieferten 0.2752 K_2SO_4; 0.4073 gaben 0.3980 $CaSO_4$; 0.5595 gaben 0.5566 $CaSO_4$ und 0.3550 gaben 0.0181 H_2O.

Dritte Darstellung: Bei dieser wurde das Wasserstoffkaliumfluorid in dem aus obigen Analysen folgenden Verhältniss verwendet, nämlich $V_2O_5 + 3KHF_2$; 0.5093 des resultirenden Satzes erforderten 25.9 ccm Chamäleonlösung (1 ccm = 0.00946 V_2O_5) und gaben 0.3410 K_2SO_4; 0.4345 erforderten 22.2 ccm Chamäleonlösung und gaben 0.2940 K_2SO_4; 0.4330 gaben 0.4060 $CaSO_4$ und 0.4687 gaben 0.4775 $CaSO_4$.

	Gefunden								Ber. für 6 KF . V_2O_5 . 2 VOF_3 + 2 H_2O
	1		2		3		Durchschnitt		
V	26.99	—	27.35	—	27.11	27.25	27.18		25.18
K	29.99	28.75	28.94	—	30.05	30.38	29.64		28.78
F	30.70	27.50	27.24	27.73	26.13	28.40	27.95		27.89
H_2O	4.09	4.76	5.10	—	—	—	4.65		4.41
O	—	—	—	—	—	—	—		13.73
	—	—	—	—	—	—	—		99.99

2) Nadelförmiges Kaliumfluoxyvanadat $3HKF_2 . 2VOF_3$. Wenn man das vorhergehende Salz in warmer, wässeriger Flusssäure löst (ein Ueberschuss von Säure ist von keiner Bedeutung), so scheiden sich beim Erhalten lange, dünne, büschel- oder pinselförmig gruppirte

Nadeln eines nahezu farblosen Salzes aus, das getrocknet noch nach Flussäure riecht, Glas rasch angreift und von kalter concentrirter Schwefelsäure unter Aufbrausen zersetzt wird.

Erste Darstellung: 0.3130 erforderten 14.55 ccm Chamäleonlösung und 0.4895 gaben 0.2642 K_2SO_4.

Zweite Darstellung: 0.1895 erforderten 9.3 ccm Chamäleonlösung; 0.5888 gaben 0.3350 K_2SO_4 und erforderten 29.6 ccm Chamäleonlösung; 0.4194 gaben 0.6905 $CaSO_4$; 0.3770 verloren 0.0212 H_2O.

Dritte Darstellung: 0.3772 erforderten 14.15 ccm Chamäleonlösung; 0.5318 erforderten 21.03 ccm Chamäleonlösung und lieferten 0.2855 K_2SO_4; 0.3550 gaben 0.5852 $CaSO_4$; 0.4870 gaben 0.8055 $CaSO_4$; 0.4680 gaben 0.0250 H_2O ab.

	Gefunden				Berechn. für $2VOF_3 . 3KHF_2$
	1	2	3	Durchschnitt	
V	20.74	21.14 22.48	20.00 21.09	21.09	21.28
K	25.17	— 25.54	— 24.21	24.98	24.32
F	—	45.90 —	45.94 46.10	45.98	47.14
O	—	— —	— —	—	6.63
H	—	— —	— —	—	0.62
	—	— —	— —	—	99.99
H_2O	—	5.63 —	— 5.34	5.48	5.59

Wenn man zu diesem Salze Wasserstoffkaliumfluorid selbst im Verhältniss von 6 Th. des letzteren auf 1 Th. des ersteren zusetzt, so erhält man doch keine Verbindung, die reicher an Kalium als die vorhergehende ist, sondern die ursprüngliche Verbindung krystallisirt wieder aus, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

Erste Darstellung: 0.2710 erforderten 10.9 ccm Chamäleonlösung.
Zweite - 0.6230 - 24.8 - -

	Gefunden		Berechnet für $2VOF_3 . 3KHF^2$
	1	2	
V	21.44	21.22	21.28

B. Ammoniumfluoxyvanadate.

Vanadinpentoxyd löst sich leicht in einer Lösung von Wasserstoffammoniumfluorid und zwar in sehr beträchtlichen Mengen auf. Die Lösung, welche sehr reich an Vanadin ist, krystallisirt nicht beim Stehen, wenn dagegen mehr Wasserstoffammoniumfluorid hinzugefügt wird, so scheiden sich kleine, schwach gelbliche und perlglänzende Blättchen aus, wobei die Flüssigkeit häufig zu einer festen Masse ge-

steht. Löst man die Krystalle auf und fügt mehr Wasserstoffammoniumfluorid hinzu, so fällt aus der Lösung ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag des pyramidalen Salzes aus. Ein weiterer Zusatz von Wasserstoffammoniumfluorid bringt keine Veränderung hervor.

1) Blätteriges Ammoniumfluoxyvanadat $6NH_4F.V_2O_5.2VOF_3 + 2H_2O$ bildet durchscheinende, äusserst dünne, hexagonale Blättchen, welche eine blassgelbe Farbe und schönen Perlglanz besitzen. Die Winkel wurden mit einem Mikroskopgoniometer gemessen und die Abweichungen von einer hexagonalen Tafel innerhalb der Grenzen von Beobachtungsfehlern befunden. Man fand nämlich 120° 34′ statt 120° 0′ und 60° 36′ statt 60° 0′. Das Salz ist in Wasser leichtlöslich und widersteht der Wirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure. Das Vanadin wurde gewöhnlich so bestimmt, dass man das Salz mit Schwefelsäure glühte und das rückständige Vanadinpentoxyd wog, während das Ammoniak durch Destillation in einen bekannten Ueberschuss von titrirter Salzsäure und Zurücktitriren mittelst Natronlösung ermittelt wurde.

Erste Darstellung: 0.2600 gaben 0.3144 $CaSO_4$; 0.2315 lieferten so viel NH_3, als 2.1 ccm Normalsalzsäure neutralisirte.

Zweite Darstellung: 0.6968 erforderten 6.5 ccm Normalsalzsäure; 0.3646 lieferten 0.1980 V_2O_5; 0.3044 lieferten 0.1670 V_2O_5; 0.4815 gaben 0.5620 $CaSO_4$; 0.4110 verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0.1394 $NH_3 + H_2O$ und 0.3785 verloren 0.1076 $(NH_3 + H_2O)$.

	Gefunden				Berechnet für $6NH_4F.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$
	1	2		Durchschnitt	
V	—	30.53	30.83	30.68	29.81
F	33.75	32.53	—	33.14	33.02
NH_4	16.37	16.83	—	16.60	15.71
O	—	—	—	—	16.25
H_2O	—	—	—	—	5.22
	—	—	—	—	100.00
Verlust	—	28.39	28.43	28.41	27.90

2) Pyramidales Ammoniumfluoxyvanadat $12NH_4F.V_2O_5.2VOF_3$. Dieses Salz besitzt eine dem Kaliumchromat sehr ähnliche gelbe Farbe; seine wässerige Lösung ist gelb und reagirt sauer. Es widersteht der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in der Kälte. Eine genaue Winkelmessung wurde durch die Unebenheit der Oberflächen der Krystalle erschwert, doch war es leicht zu sehen, dass ihre Form eine einfache Pyramide ist, deren Winkel sich denjenigen eines regelmässigen Octaëders nähern; die Wirkung der Krystalle auf das polarisirte Licht zeigte jedoch, dass sie nicht dem regelmässigen Systeme angehören.

Erste Darstellung: 0.4035 erforderten 5.63 ccm Normalsalzsäure und 18.05 ccm Normalchamäleonlösung; 0.3910 erforderten 5.43 ccm Normalsalzsäure; 0.1635 erforderten 7.35 ccm Chamäleonlösung; 0.3542 gaben 0.4903 $CaSO_4$.

Zweite Darstellung: 0.2878 erforderten 12.8 ccm Chamäleonlösung; 0.6555 erforderten 9.1 ccm Normalsalzsäure; 0.4330 gaben 0.6255 $CaSO_4$ und 0.3170 erlitten beim Glühen mit Bleioxyd einen Verlust von 0.1140.

	Gefunden				Berechnet für $12NH_4F.V_2O_5.2VOF_3$
	1		2	Durchschnitt	
V	23.85	23.97	23.71	23.84	23.48
NH_4	25.18	25.05	24.99	25.07	24.73
F	38.59	—	40.25	39.42	38.98
O	—	—	—	—	12.79
	—	—	—	—	99.99
Verlust	—	—	35.96	35.96	35.71

Eine Lösung von Vanadinpentoxyd, Fluorammonium und Flusssäure in dem Verhältniss, in welchem sie in dem pyramidalen Salze enthalten sind, schied nicht Krystalle des letzteren, sondern nur wenig blätteriges Salz ab, das sich nach einem weiteren Zusatz von Fluorammonium in reichlicher Menge absetzte. Man muss daher bei der Darstellung dieser Salze einen Ueberschuss von Fluorammonium verwenden, besonders in dem Falle der pyramidalen Verbindung, doch muss man einen allzu grossen Ueberschuss vermeiden, da es sonst auch auskrystallisirt.

3) Nadelförmiges Ammoniumfluoxyvanadat $3NH_4HF_2.2VOF_3$. Dieses Salz erhält man durch Auflösen des vorhergehenden in warmer Flusssäure; beim Erkalten scheidet es sich in hellgelben Nadeln oder Säulen aus. Es riecht im trocknen Zustande nach Flusssäure, braust mit kalter Schwefelsäure auf und wird auf Glas gelegt röthlich, indem sich Vanadinpentoxyd ausscheidet. Obschon die Analysen keine genauen Resultate lieferten, so zeigen sie doch genügende Uebereinstimmung, um zu dem Schluss zu berechtigen, dass es von den zwei oben erwähnten Ammoniumverbindungen verschieden ist. Wahrscheinlich ist es isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz $3KHF_2.2VOF_3$.

	Gefunden						Berechnet für $2VOF_3.3NH_4HF_2$
	1	2		3	4		
V	26.51	23.85	—	26.02	22.20	21.93	24.49
NH_4	15.15	16.44	16.54	15.24	13.60	—	12.91
F	—	59.27	—	53.04	54.55	—	54.26
Verlust	—	27.55	—	—	—	—	25.07

Dieses Salz wird von im Ueberschuss angewandter Flussäure zersetzt. Eine aus Flussäure (22 pCt.) umkrystallisirte Probe enthielt nur 19.31 pCt. Vanadin, welcher Gehalt durch eine weitere Krystallisation aus Flussäure auf 12.48 pCt. und durch eine dritte auf 3.70 pCt. reducirt wurde.

C. Zinkfluoxyvanadat $ZnF_2 . ZnO . 2VOF_3 . 14H_2O$.

Um eine mit Marignac's Zinkfluoxyniobat $NbOF_3 . ZnF_2 . 6H_2O$ correspondirende Vanadinverbindung darzustellen, löste man Zinkcarbonat und Vanadinpentoxyd im richtigen Verhältniss in Fluorwasserstoffsäure. Beim Verdampfen der Lösung schieden sich harte, gelbe Krystalle ab, indessen die syrupartige Mutterlauge einige feine, nadelförmige Krystalle enthielt. Als man die Mutterlauge abgoss und mit kleinen Mengen Wassers wusch, lösten sich die nadelförmigen Kryställchen, während die grossen, harten unverändert zurückblieben.

Zinkfluoxyvanadat bildet harte, gelbe, monoklinische Prismen, welche die folgenden Formen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty P \infty . oP . + P \infty$ und annähernd die Werthe $a : b : c = 0.93 : 1 : 0.83$ und $L = 46^0$ haben. Das Zink wurde auf die Weise bestimmt, dass man bis zur Vertreibung aller Flussäure mit Schwefelsäure erhitzte, mit Wasser verdünnte, dann mit Natriumcarbonat fällte und den Niederschlag, der aus Zinkoxyd und Vanadinpentoxyd bestand, wog. Nachdem man sodann das Vanadinpentoxyd mittelst Normalchamäleonlösung bestimmt hatte, liess sich das Zinkoxyd leicht aus der Differenz berechnen.

Erste Darstellung: 0.3080 reducirten 8.9 ccm Chamäleonlösung (1 ccm = 0.00939 V_2O_5); 0.4635 gaben 0.1152 Zinkoxyd; 0.4835 gaben 0.1174 Zinkoxyd und reducirten 14.1 ccm Chamäleonlösung; 0.5305 lieferten 0.4035 $CaSO_4$; 0.5675 lieferten 0.4570 $CaSO_4$; 0.6055 gaben beim Glühen mit Bleioxyd 0.2290 H_2O ab und 0.5335 verloren 0.2005 H_2O.

Zweite Darstellung: 0.1880 erforderten 5.6 ccm Chamäleonlösung; 0.3090 gaben 0.0765 Zinkoxyd und reducirten im Ganzen 9.1 ccm Chamäleonlösung; 0.2704 lieferten 0.2093 $CaSO_4$; 0.2855 gaben 0.1088 H_2O ab.

	Gefunden					Berechnet für $2VOF_3 . ZnF_2 . ZnO + 14H_2O$
	1		2		Durchschnitt	
V	15.25	15.40	15.88	15.55	15.51	15.00
Zn	19.95	19.50	19.87	—	19.77	19.03
F	21.19	22.44	21.58	—	21.73	22.16
H_2O	37.81	37.58	38.12	—	37.83	36.80
O	—	—	—	—	—	7.01
						100.00

Der Luft ausgesetzt, zersetzt sich dieses Salz langsam, indem es sich mit einer braunen bis hellrothen Schichte überzieht.

D. Ammoniumfluoxyhypovanadat $2NH_4F.VOF_2.H_2O$.

Es wurde zunächst eine Lösung von Hypovanadinoxyd dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff in eine flussaure Lösung des Pentoxyds leitete und nach Concentration filtrirte. Dann setzte man Wasserstoffammoniumfluorid zu der Lösung, wodurch sich klare, blaue, monoklinische Krystalle abschieden von den Formen: $\infty P.oP$, manchmal mit einer Andeutung von $+P.\infty P:\infty P$ (im orthodiagonalen Hauptschnitt) $= 65^0\ 6'$; $oP:\infty P$ (zur Rechten) $= 48^0\ 28'$; (zur Linken) $= 48^0\ 20'$. Die Form ist daher monoklinisch mit $oP:\infty P$ (durchschnittlich) $= 48^0\ 24'$. Deshalb $a:b = 0.9653:1$ und $L = 38^0\ 2'$. — Seine wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Von kalter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Erste Darstellung: 0.2460 ergaben 0.1135 V_2O_5; 0.8180 neutralisirten 8.33 ccm Normalsalzsäure; 0.5990 lieferten 0.8610 $CaSO_4$; beim Glühen mit Bleioxyd gaben 0.4490 Salz 0.1590 und 0.5885 Salz 0.2160 $H_2O + NH_3$ ab.

Zweite Darstellung: 0.2665 gaben 0.1245 V_2O_5; 0.5835 lieferten 0.9015 $CaSO_4$.

	Gefunden			Berechnet für $VOF_2.2NH_4F + H_2O$
	1	2	Durchschnitt	
V	25.93	26.25	26.09	26.03
NH_4	18.31	—	18.31	18.29
F	40.05	43.04	41.54	38.44
H_2O	—	—	—	9.12
O	—	—	—	8.11
	—	—	—	99.99
Verlust	35.42	—	35.42	35.52

Obwohl die oben beschriebenen Salze im Allgemeinen Marignac's Fluoxyniobaten ähnlich sind, so sind doch keine unter ihnen den letzteren genau analog. Es wird dies aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Fluoxyvanadate.

$6KF.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$ hexagonale Blättchen.
$6NH_4F.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$ hexagonale Blättchen.
$3KHF_2.2VOF_3$ nadelförmige Krystalle.
$3NH_4HF_2.2VOF_3$ nadelförmige Krystalle.
$12NH_4F.V_2O_5.2VOF_3$ pyramidale Krystalle.
$ZnF_2.ZnO.2VOF_3.14H_2O$ monoklinische Prismen.

Fluoxyniobate.

$2KF.NbOF_3.H_2O$ monoklinische Blättchen.
$2NH_4F.NbOF_3.H_2O$ monoklinische Blättchen.
$3KF.NbOF_3$ kubische Krystalle.
$3NH_4F.NbOF_3$ kubische Krystalle.
$5KF.3NbOF_3.H_2O$ hexagonale Prismen.
$5NH_4F.3NbOF_3.H_2O$ hexagonale Prismen.
$3KF.HF.NbOF_3$ monoklinische Nadeln.
$4KF.3NbOF_3.2H_2O$ triklinische Prismen.
$2KF.NbF_5$ nadelförmige, monoklinische Krystalle.
$NH_4F.NbOF_3$ rechtwinklige Prismen.
$3NH_4F.NbOF_3.NbF_5$ kurze Prismen.
$ZnF_2.NbOF_3.6H_2O$ hexagonale Krystalle.

Fluoxyhypovanadate.

$2NH_4F.VOF_2.H_2O$ monoklinische Prismen.

Manchester, Owens College, October 1878.

---

453. Peter Griess: Ueber einige neue Benzoësäurederivate.

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

Nachdem durch die Untersuchungen von Körner[1]) und, wie ich wohl sagen darf, auch durch die meinigen[2]) das Problem, die sog. chemischen Orte substituirender Atomgruppen im Benzolkern mit Sicherheit zu bestimmen, seine Lösung gefunden, hat das Studium der Isomerieverhältnisse der aromatischen Verbindungen bei vielen Chemikern und, wie ich bekennen muss, auch bei mir sehr an Interesse verloren.

Dies war zum Theil der Grund, wesshalb ich einige unten zu beschreibende Säuren bis jetzt nicht zum Gegenstande einer besonderen Mittheilung gemacht habe, wenngleich deren Untersuchung vor nunmehr drei Jahren schon ihren Abschluss erreicht hatte. Es war nämlich meine Absicht, dieselben in einer demnächst erscheinenden grösseren Abhandlung an geeigneter Stelle zu berücksichtigen. Wenn ich mich nun trotzdem früher zur Veröffentlichung dieser Versuche entschliesse, so bewog mich dazu die Lektüre einer im Laboratorium des Hrn. Hübner ausgeführten Arbeit[3]), welche allerdings schon vor Jahresfrist erschienen ist, aber leider erst jetzt meine Aufmerksamkeit in gebührender Weise auf sich gezogen hat.

---

[1]) Jahresber. f. Chemie 1875, 299.
[2]) Diese Berichte VII, 1223.
[3]) Ebendaselbst X, 1697.

Eine genauere Durchsicht dieser Arbeit liess mich erkennen, dass in derselben einige Fragen angeregt werden, die ich durch meine Versuche schon entschieden zu haben glaube, und ich hielt es nunmehr für meine Pflicht, mit deren Beschreibung ungesäumt voranzugehen, um dadurch Hrn. Hübner vielleicht unnöthigen Zeitverlust und Mühe zu ersparen.

Früheren Mittheilungen [1]) gemäss werden durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Meta-uramidobenzoësäure 3 isomere Dinitrosäuren gebildet, wogegen aus der Uramidodracylsäure (Parauramidobenzoësäure) unter denselben Bedingungen nur eine Dinitrouramidobenzoësäure erhalten werden konnte. Ein mit der Uramidodracylsäure gleiches Verhalten gegen Salpetersäure zeigt die Uramidosalylsäure (Ortho-uramidobenzoësäure), indem auch aus ihr nur eine Dinitrosäure gebildet wird, welche, was ihre Eigenschaften und Zersetzungsverhältnisse anbetrifft, mit ihren Isomeren die grösste Aehnlichkeit zeigt. Hier beabsichtige ich nur eine kurze Beschreibung einiger Abkömmlinge derselben zu liefern.

ε-Nitramidobenzoësäure.

Bekannt ist, dass die früher von mir beschriebenen 4 isomeren Dinitro-uramidobenzoësäuren durch Kochen mit Wasser in 4 verschiedene Nitramidobenzoësäuren übergeführt werden, nach der Gleichung:

$$C_8H_6N_4O_7 + 2H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + NH_3 + NO_3H.$$

Dasselbe Verhalten zeigt nun auch die Dinitrouramidosalylsäure, indem sie beim Kochen mit Wasser ebenfalls eine Nitramidosäure liefert, die ich zur Unterscheidung von den bereits bekannten vorläufig als ε-Nitramidobenzoësäure bezeichnet habe. Dieselbe krystallisirt in hellgelben, feinen Nadeln, die in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind und deren Schmelzpunkt bei 265—270° [2]) liegt.

Ihr Bariumsalz, welches in wohlausgebildeten orangegelben, rhombischen Säulen oder Nadeln krystallisirt und sich durch seine Schwerlöslichkeit namentlich in kaltem Wasser auszeichnet, hat die Zusammensetzung:

$$[C_6H_3(NO_2)(NH_2)CO_2]_2Ba + 3H_2O.$$

ε-Oxynitrobenzoësäure.

Kocht man die ε-Nitramidobenzoësäure längere Zeit mit conc. Kalilauge, so wird dieselbe unter Ammoniakentwickelung nach der Gleichung

$$C_6H_3(NO_2)(NH_2)COOH + H_2O = C_6H_3(NO_2)(OH)COOH + NH_3$$

in die entsprechende Oxynitrobenzoësäure übergeführt. Diese ist in

[1]) Diese Berichte V, 855. Journal f. prakt. Chemie 5, 227.

[2]) Da die Säure in der Hitze eine theilweise Zersetzung erleidet, so liess sich deren Schmelzpunkt nicht mit absoluter Sicherheit bestimmen.

kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in feinen, weissen Nadeln wieder ab; sie schmilzt bei 228° und liefert ein saures und ein neutrales Bariumsalz.

Das saure Bariumsalz krystallisirt in hellgelben Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es ist nach der Formel

$$[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba + 4H_2O$$

zusammengesetzt.

Versetzt man die verdünnte, wässerige Lösung der Säure oder des sauren Salzes mit Barytwasser, so bildet sich ein aus grüngelben Nadeln bestehender Niederschlag des neutralen Salzes, welches in wasserfreiem Zustande nach folgender Formel zusamengesetzt ist

$$C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\Big\}Ba.$$

Vergleichende Versuche haben ergeben, dass die in Rede stehende Säure identisch mit der schon lange bekannten Nitrosalicylsäure ist, die denselben Schmelzpunkt (228°) besitzt.

Reduction der ε-Nitramidobenzoësäure.

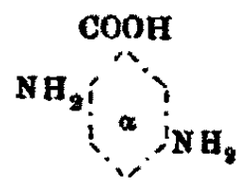
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird diese Nitramidosäure in eine Diamidosäure übergeführt, die in kleinen, aber gut ausgebildeten Prismen krystallisirt.

Diese Säure hat sich namentlich durch ihre Ueberführung in das bei 140° schmelzende Phenylendiamin und durch ihr sonstiges Verhalten mit der von mir früher als α-Diamidobenzoësäure beschriebenen identisch erwiesen.

Die Constitution der α-Diamidobenzoësäure, die sich von der Metauramidobenzoësäure herleitet, findet ihren Ausdruck in der Formel:

$$C_6H_3(\overset{6}{N}H_2)(\overset{3}{N}H_2)\overset{1}{C}OOH$$

oder

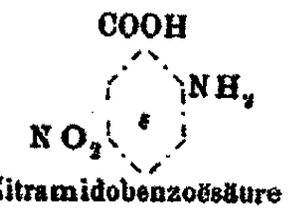


Da nun die bei 265—270° schmelzende ε-Nitramidobenzoësäure — weil sie durch Nitrirung eines Ortho-Amidobenzoësäurederivates entstanden ist — ihre Amidogruppe in der Orthostellung enthalten muss, so ist bei Berücksichtigung ihrer Beziehung zur α-Diamidobenzoësäure sofort ersichtlich, dass sich bei ihr die Nitrogruppe der Amidogruppe gegenüber in der Parastellung befindet und dass somit die Constitution dieser und der entsprechenden ε-Oxynitrobenzoësäure durch die Formeln:

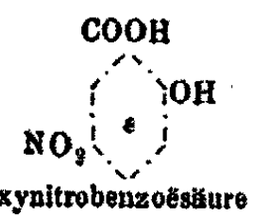
$C_6H_3(\overset{5}{N}O_2)(\overset{2}{N}H_2)\overset{1}{C}OOH$ $C_6H_3(\overset{5}{N}O_2)(\overset{2}{O}H)\overset{1}{C}OOH$

ε-Nitramidobenzoësäure ε-Oxynitrobenzoësäure

oder



Nitramidobenzoësäure

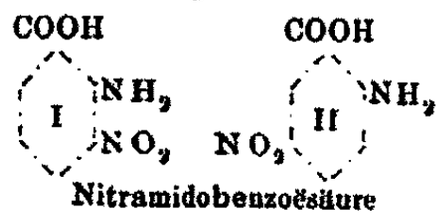


Oxynitrobenzoësäure

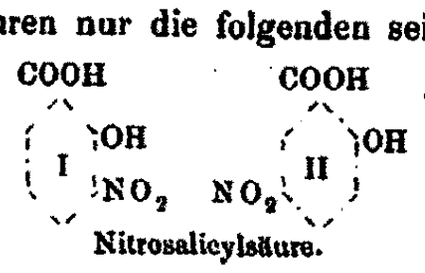
auszudrücken ist.

In der oben citirten Abhandlung bespricht Hr. Hübner die die Constitution der beiden von den HH. Hall und Wattenberg[1]) durch Nitrirung der Salicylsäure erhaltenen Nitrosalicylsäuren und ebenso diejenige der Nitramidosäuren, welche aus diesen in Folge Ersetzung der Gruppe OH durch die Amidogruppe entstehen.

Die Thatsache, dass die beiden letzteren, welche sich ursprünglich aus Ortho-Oxybenzoësäure (Salicylsäure) herleiten, durch Austausch der Gruppe NH_2 gegen H — was Hr. Kruse[2]) durch Versuche constatirt hat — in die Metanitrobenzoësäure übergeführt werden, findet, wie Hübner hervorhebt, ihre Erklärung nur in der Annahme zweier gewisser Stellungen der 3 substituirenden Atomgruppen, und demgemäss können die Structurformeln der beiden Nitramidobenzoësäuren und bezüglichen Nitrosalicylsäuren nur die folgenden sein:



Nitramidobenzoësäure



Nitrosalicylsäure.

Hierbei bleibt es jedoch sowohl für die Nitramidobenzoësäuren, als auch für die Nitrosalicylsäuren noch unentschieden, welche von den Formeln der einen, welche der andern Säure zugehört, und diesen Zweifel bin ich im Stande, durch das Resultat meiner Untersuchungen zu beseitigen.

Vergleicht man nämlich die fraglichen Säuren mit den von mir beschriebenen ε-Säuren, so ergiebt sich eine augenscheinliche Identität zwischen der Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 228° und ε-Oxynitrobenzoësäure und ebenso zwischen den beiden, ihnen entsprechenden, Nitramidobenzoësäuren. Aus dieser Identität folgt aber unmittelbar, dass die Constitution dieser Nitrosalicylsäure und Nitramidobenzoësäure durch die Formeln II und somit die der anderen Hall-Wattenberg'schen Säuren — der Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 131° und Nitramidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 204° — durch die Formeln I ausgedrückt wird.

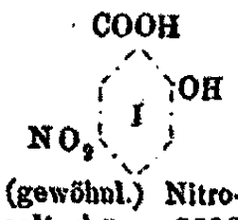
---

[1]) Diese Berichte VIII, 1215.
[2]) Ebendaselbst X, 1698.

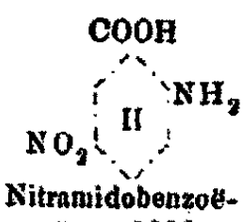
Eine Zusammenstellung der so gewonnenen Resultate giebt uns also folgendes Bild.

Nitrosalicylsäure 181°

Nitramidobenzoësäure 204°



(gewöhnl.) Nitrosalicylsäure 228°



Nitramidobenzoësäure 268°

In derselben Weise wie die ε-Nitramidobenzoësäure und früher [1]) die β- und δ-Nitramidobenzoësäure in die entsprechenden Oxynitrobenzoësäuren übergeführt wurden, habe ich auch aus den vor längerer Zeit von mir beschriebenen α- und γ-Nitramidobenzoësäuren die Oxynitrobenzoësäuren dargestellt, die ich hier kurz beschreiben will.

α-Oxynitrobenzoësäure $C_6H_3(\overset{6}{N}O_2)(\overset{3}{O}H)\overset{1}{C}OOH$.

Die Darstellung dieser Säure erfolgt durch Kochen der α-Nitramidobenzoësäure mit Kalilauge. Nach beendigter Ammoniakentwickelung wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die neue Oxysäure durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Säure als syrupartiger Rückstand, der nach kurzer Zeit zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Zur vollständigen Reinigung löst man dieselbe in Wasser, entfärbt mit Thierkohle und lässt wieder krystallisiren.

Die α-Oxynitrobenzoësäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie schon in der Kälte in Wasser, Alkohol und Aether mit grösster Leichtigkeit gelöst wird. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man sie in honiggelben, dicken Prismen, beim raschen Krystallisiren in Nadeln. Sie besitzt einen sauren Geschmack, und ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält im lufttrockenen Zustande 1 Mol. Krystallwasser, das etwas über 100° abgegeben wird; sie schmilzt bei 169°.

Das Bariumsalz $C_6H_3(NO_2)\left.\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\right\}Ba + 6H_2O$ entsteht bei längerem Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium; es krystallisirt in gelbrothen, wohlausgebildeten Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

[1]) Diese Berichte V, 855.

γ-Oxynitrobenzoësäure $C_6H_3(\overset{2}{NO_2})(\overset{3}{OH})\overset{1}{COOH} + H_2O$.

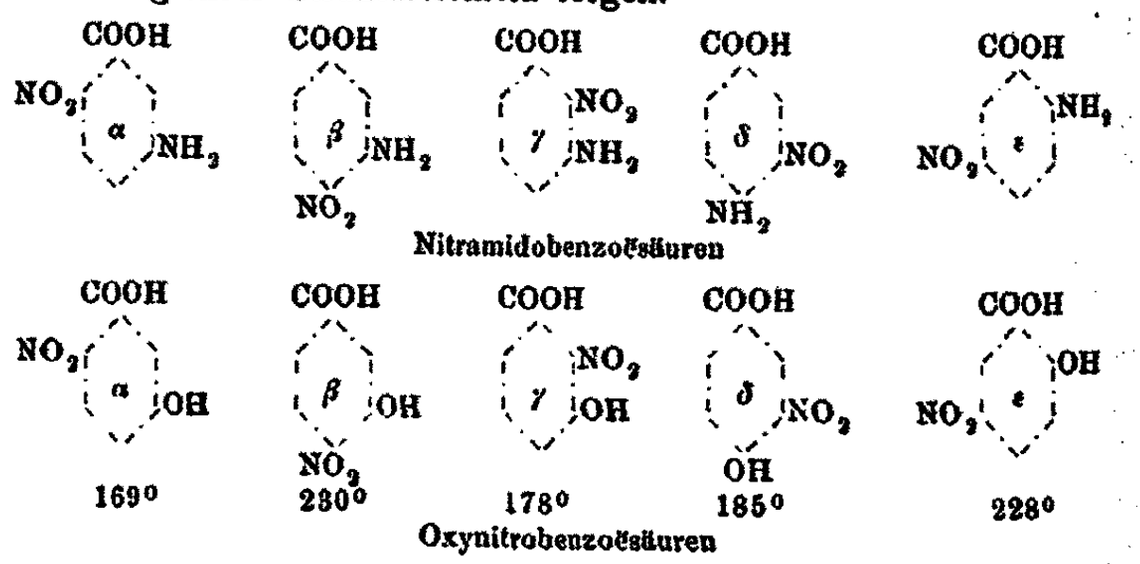
Ihre Darstellung wird aus der γ-Nitramidobenzoësäure ganz auf dieselbe Weise, wie die der vorhergehenden aus der α-Säure bewerkstelligt. Sie lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie etwas schwerer löslich ist, als jene, reinigen und wird beim raschen Krystallisiren in länglich vierseitigen, gelblich weissen, bei 178° schmelzenden Blättchen erhalten; dagegen bildet sie beim langsamen Verdunsten der Lösung Tafeln und Prismen.

In Alkohol und Aether ist sie ebenso leicht löslich, wie die entsprechende α-Säure, und ihre wässerige Lösung wird auch, wie die jener, durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt.

Das Bariumsalz $C_6H_3(NO_2)\left.\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\right\}Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium erhalten, bildet rothbraune, in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht lösliche, rhombische Blättchen.

Bemerkenswerth ist noch, dass die γ-Oxynitrobenzoësäure und auch deren Salze denselben intensiv süssen Geschmack besitzen, wie die Orthonitrobenzoësäure.

Ich lasse am Schlusse dieser Notiz eine kurze Zusammenstellung der von mir aus den 3 isomeren Uramidobenzoësäuren erhaltenen 5 isomeren Oxynitrosäuren und Nitramidobenzoësäuren in graphischer Darstellung ihrer Strukturformeln folgen.



Ferner hebe ich noch hervor, dass durch Austausch der Gruppe NH_2 gegen H nunmehr alle vorstehenden Nitramidobenzoësäuren in Nitrobenzoësäuren übergeführt worden sind und dass die Resultate dieser Umwandlungen mit den Forderungen der Theorie in vollkommenem Einklange stehen; es wurden erhalten die Orthonitrobenzoësäure aus der α-Nitramidobenzoësäure und γ-Nitramidobenzoësäure, Metanitrobenzoësäure aus der δ-Nitramidobenzoësäure und ε-Nitramidobenzoësäure, Paranitrobenzoësäure aus der β-Nitramidobenzoësäure.

---

454. W. Staedel: Ueber Halogensubstitutionsprodukte des Aethans und Aethylens.

XI. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

In der ersten der beiden folgenden kleinen Abhandlungen theile ich die Resultate kurz mit, welche Hr. E. Hahn aus St. Petersburg bei seiner Untersuchung über die Chlorsubstitutionsprodukte des Aethans bis jetzt erhalten hat. Derselbe hat sich zu den nachfolgend beschriebenen Siedepunktsbestimmungen eines Apparates bedient, der eine Modification des von Lothar Meyer beschriebenen Druckregulators darstellt, und welcher gestattet, während des Siedens der Flüssigkeit den Druck beliebig zu variiren oder constant zu erhalten. Eine ausführliche Beschreibung mit Zeichnungen des Apparates ist an die Redaction von Liebig's Annalen zur Veröffentlichung eingesandt worden.

Die zweite Abhandlung ist ein Auszug aus der Dissertation des Hrn. Dr. Julius Denzel und enthält die Beschreibung einer Reihe von Versuchen, welche Hr. Denzel auf meine Veranlassung ausgeführt hat, und welche eine Ergänzung und theilweise Correctur älterer Angaben von mir ergaben. Hr. Denzel hat sich in seiner Dissertation einer Nomenclatur der betreffenden Aethanderivate bedient, welche ich keinen Anstand nehme zu adoptiren. Eine Begründung derselben ist in einer kleinen Abhandlung enthalten, welche gleichzeitig mit der ausführlichen Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften der erwähnten Verbindungen an die Redaction von Liebig's Annalen zur Veröffentlichung abgesandt worden ist.

I. Ueber den Hexachlorkohlenstoff von E. Hahn.

Der nach Regnault bei 162° schmelzende Hexachlorkohlenstoff, dessen Schmelzpunkt später Geuther auf 179° corrigirte, siedet, wie in den Lehrbüchern angegeben wird, bei 182°. Neuere Beobachtungen in Betreff dieses Körpers weichen von diesen Angaben nicht unerheblich ab. Nachfolgende Untersuchungen wurden mit einem Hexachlorkohlenstoff gemacht, welcher durch Einleiten von Chlor in Aethylchlorid in hiesigem Laboratorium dargestellt worden war. Die noch feuchte Krystallmasse wurde von der Mutterlauge durch Absaugen auf dem Filter getrennt, getrocknet und zeigte so den Schmelzpunkt bei 169°, während der Siedepunkt von 165° auf 175° stieg. Die Substanz musste folglich, wie sich auch später zeigte, noch unrein sein und wurde deshalb der fractionirten Destillation unterworfen.

Die einzelnen Fractionen wurden auf ihre resp. Schmelzpunkte untersucht und ergaben sich folgende uncorrigirte Werthe:

Fraction	Siedepunkt	Schmelzpunkt
1	165—170°	117°
2	170—173	126
3	173—174	146
4	174—176	162
5	176—178	173

Die einzelnen Fractionen wurden in warmem Aether und Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten rasch auskrystallisirten und zeigten jetzt nach Absaugen und Trocknen sämmtlich den gleichen Schmelzpunkt bei etwa 184° (uncorrigirt). — Bei dem Versuch den Siedepunkt zu bestimmen, zeigte sich mehr als vorher die Schwierigkeit, dass die Masse ohne zu schmelzen nach den kälteren Theilen des Siedegefässes hinsublimirte und mühsam mit der Flamme verfolgt werden musste. Es war daraus leicht zu ersehn, dass der Hexachlorkohlenstoff nur unter erhöhtem Druck zum Sieden gebracht werden könne, weshalb man sich des oben erwähnten Druckregulators bediente und das Sieden in einem hohen weithalsigen Fractionirkölbchen, das in einem mit Baumwolle staffirten Glascylinder steckte, vornahm. Das Thermometer befand sich ganz in Dampf, sodass die Siedepunktsablesung keiner Correction bedurfte. Die Siedepunktsbeobachtungen unter verschiedenen Druckverhältnissen ergaben folgende Resultate:

Manometerstand	Barometerstand auf 0° red.	Manometer-Ables. auf 0° red.	Gesammt-Druck bei 0°	Siedepunkt	Druck über Normal	Entspr. Siedep.-erhöhung	Differenzen: Druck-	Differenzen: Siedep.-
mm	mm	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
+ 41	735.85	40.88	776.73	185.5	16.73	—		
52	—	51.85	787.70	186.4	27.70	0.9	11.97	0.9
65	—	64.81	800.66	187	40.66	1.5	12.96	0.6
85	—	84.75	820.60	188.7	60.60	3.2	19.94	1.7
89	737.72	88.73	826.45	189	66.45	3.5	5.85	0.3
104	735.85	103.69	839.54	189.6	79.54	4.1	13.09	0.6
112	—	111.57	847.42	189.8	87.42	4.3	7.88	0.2
142	730.74	141.47	872.21	191	112.21	5.5	24.79	1.2
146	735.85	145.55	881.40	191.5	121.40	6.0	9.19	0.5
158	—	157.37	893.22	192.4	133.22	7.4	11.82	0.9
178	—	177.36	913.21	193	153.21	7.5	19.99	0.6
184	—	183.46	919.31	193.7	159.31	8.2	6.10	0.7
204	—	203.40	939.25	194.4	179.25	8.9	19.94	0.7
229	—	228.33	964.18	195.5	204.18	10.0	24.93	1.1
238	—	237.30	973.15	195.6	213.15	11.1	8.97	0.1
257	—	256.20	992.05	196.7	232.05	11.2	18.90	1.1
266	—	265.15	1001.00	197.0	241.00	11.5	7.85	0.3
270	—	269.21	1005.06	197.4	245.06	11.9	4.16	0.4
275	—	274.20	1010.05	197.8	250.05	12.3	4.99	0.4
287	—	286.00	1021.85	198	261.85	12.5	11.80	0.2

Diese Tabelle wurde aus drei Beobachtungen zusammengestellt, daher die drei verschiedenen Barometerstände. Dieser unter einem Druck von 16.73 mm über Normal-Druck bei 185.5° siedende Hexachlorkohlenstoff ergab uncorrigirt 183.5—184.5°, mit der Correction nach der Kopp'schen Formel: [0.00016 a (t—t')], 187.51—188.43°. Das bei allen diesen Untersuchungen angewendete Thermometer von Geissler in Bonn zeigte: in schmelzendem Eis genau 0°; in destillirtem siedenden Wasser (bei 742.7 Barom.) 99.7—99.8°; in siedendem Paratoluidin 198°.

Zum zweiten Mal machte man diese Versuche mit Hexachlorkohlenstoff aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin, welcher ein ausserordentlich reines Präparat war und bereits den Schmelzpunkt von 182° hatte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung ergab er vollkommen übereinstimmende Resultate mit oben besprochener Substanz. Die tabellarisch zusammengestellten Beobachtungen sind gleichfalls in etwas verkürzter Form hier beigefügt:

Beobachtet:

Barometerstand mm	Lufttemperatur ° C.	Manometerstand mm	Siedepunkt ° C.	Entsprechende Differenzen Druck mm	Entsprechende Differenzen Siedepunkt ° C.
737.5 bei 18.5°	20	+ 310	199		
		299	198.5	11	0.5
		275	197	24	1.2
		257	196.3	18	0.7
		230	195	27	1.3
		196	193.2	34	1.8
		148	191	48	2.2
		135	190.2	13	0.8
		131	190	4	0.2
		119	188.8	12	1.2
		101	188	18	0.8
		86	187.2	15	0.8
		66	186.3	20	0.9
		55	185.9	11	0.4
		44	185.5	11	0.5
		30	185	15	0.5
		+ 287.5 Druck	+ 14 Siedepunkt	1 Druck	+0.054 Siedepunkt
		Gesammtdifferenzen		Durchschnitt entsprechend	

Berechnet:

Barometer-stand auf 0° reducirt mm	Manometer auf 0° reducirt mm	Gesammt-Druck bei 0° mm	Siedepunkt °C.	Druck über Normal mm	Entsprech. Siedep.-erhöhung °C.
735.23	308.93	1044.16	199.0	284	14
	298.07	1033.30	198.5	273	13.5
	274.05	1009.28	197.0	249	12
	256.20	991.45	196.3	231	11.3
	229.20	964.43	195.0	204	10
	195.63	930.86	193.2	170	8.2
	147.52	882.76	191.0	122	6
	134.53	869.76	190.2	109	5.2
	130.33	865.56	190.0	105	5
	118.63	853.86	188.8	93	3.8
	100.63	835.86	188.0	76	3
	85.63	820.86	187.2	60	2.2
	65.76	801.99	186.3	41	1.3
	54.81	790.04	185.9	30	0.9
	43.85	779.08	185.5	19	0.5
	29.89	765.02	185.0	5	0.0

		uncorrigirt	corrigirt
Schmelzpunkts-Beobachtung	I	185 —186°	187.71—188.75°
	II	184.5—185	186.85—187.40

Bei letzteren Versuchen begann man mit dem stärksten Ueberdruck und liess ihn allmälig abnehmen, bis bei 185° die siedende Flüssigkeit plötzlich erstarrte und dies scheint auch ein Beweis dafür zu sein, dass der Schmelzpunkt des Hexachlorkohlenstoffs, höher liegt als sein Siedepunkt.

Die Beobachtungen I und II des Schmelzpunkts unterscheiden sich dadurch, dass bei I das Thermometer in der Substanz steckte, (welche in ein dünn aufgeblasenes Röhrchen angefüllt war, in das das Thermometer gerade noch hineinpasste), während bei II das oben zugeschmolzene Capillarröhrchen mit der Substanz nach gewöhnlicher Weise am Thermometer befestigt war. Beim langsamen Erkalten erstarrte der Hexachlorkohlenstoff erst bei 120° merklich zu einer fast durchsichtigen Masse, welche aber bei abermaligem Erhitzen in der Nähe des Schmelzpunkts plötzlich zu einer weissen undurchsichtigen Masse erstarrte. Um bei der Schmelzpunktsbestimmung die Kopp'sche Correction (die bei mittlerer Lufttemp. für 200° über 4° ausmacht) möglichst zu umgehen, bediente man sich bei den letzteren Beobachtungen einer ähnlichen Vorrichtung wie beim Siede-Apparate und und erhielt mit einer kleineren Correction dieselben Resultate.

II. Ueber Chlorbrom- und Bromsubstitutionsprodukte des Aethans und Aethylens von Julius Denzel.

Die Chlorbromsubstitutionsprodukte des Aethans wurden erhalten durch Bromiren von Chloräthyl und Aethylidenchlorid im Sonnenlichte, ebenso die Bromsubstitutionsprodukte aus Bromäthyl; die Chlorbromäthylene aber durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die bezüglichen Aethanverbindungen. In allen Fällen wird hierdurch Bromwasserstoffsäure entzogen.

Durch Bromiren von Chloräthyl entstanden folgende Produkte:

1) *a*-Chlorbromäthan $H_3C\cdots CHBrCl$. Dasselbe stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt bei 84—84.5° liegt. 750 mm Bar. und 15° Temp. des Bar. (Bei sämmtlichen Siedepunktsbestimmungen befand sich das Quecksilber des Thermometers ganz im Dampf.) Das spec. Gew. dieses Körpers ist 1.666 bei 16°. Der Geruch ist angenehm, dem Chloroform ähnlich. Sein Geschmack ist süsslich. Bei einer Temperatur von — 20° ist es noch flüssig. Alkoholische Kalihydratlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit ein.

2) *a*-Chlordibromäthan $H_3C\cdots CBr_2Cl$ ist ebenfalls eine leicht bewegliche, farblose, klare Flüssigkeit, welche zwischen 123 bis 124° siedet. 753 mm Bar. 16° T. Ihr spec. Gew. beträgt 2.134 bei 16°. Der Geruch erinnert etwas an Terpentinöl. Bei — 20° erstarrt sie nicht. Alkoholisches Kali wirkt in der Kälte erst nach ¼stündigem Stehen ein.

3) *β*-Chlordibromäthan $H_2BrC\cdots CHBrCl$. Sein Siedepunkt liegt zwischen 162.5 und 163°. Es stellt eine klare, farblose Flüssigkeit dar, die bei — 20° noch nicht erstarrt. Der Geruch ist minder angenehm, jedoch dem der vorhergehenden Verbindung ähnlich. Sein spec. Gew. ist 2.268 bei 16°. Alkoholisches Kali wirkt sofort ein.

4) *a*-Chlordibromäthan $H_2BrC\cdots CBr_2Cl$. Dasselbe siedet zwischen 200 und 201° 735 mm B. 14° T., wobei sich ein kleiner Theil zersetzt. Das Destillat ist etwas gelb gefärbt, wird aber selbst im zerstreuten Lichte nach wenigen Minuten farblos, im Sonnenlichte sofort. Unter vermindertem Drucke, bei einem Barometerstand von 335 mm, destillirt die Flüssigkeit unzersetzt bei 170—171°. Bei einem Drucke von 285 mm siedet dieselbe bei 165—167°. Ihr spec. Gew. ist 2.602 bei 16°. Bei — 20° ist die Verbindung noch flüssig. Alkoholisches Kali wirkt sofort ein, wie auch auf die noch höher bromirten Körper.

5) *a*-Chlortetrabromäthan $HBr_2C\cdots CBr_2Cl$ ist ein fester, krystallisirter, farbloser Körper, dessen Schmelzpunkt zwischen 32 und 33° liegt. Sein Siedepunkt liegt zwischen 200 und 205° unter einem Drucke von 285 mm. Da das unter einem Drucke von 735 mm bei

201° siedende Chlortribromäthan, unter einem Drucke von 285 mm bei 165—167°, also um etwa 35° niedriger siedet, so kann angenommen werden, dass das bei einem Barometerstande von 285 mm bei 200—205° siedende Chlortetrabromäthan unter einem Drucke von 735 mm um 35° höher, also bei 240° siedet. Sein spec. Gew. ist 3.366 bei 16°.

Chlorpentabromäthan ist jetzt noch nicht dargestellt.

Durch Bromiren von Aethylidenchlorid wurden nachstehende Verbindungen erhalten:

1) α-Dichlorbromäthan $H_3C\cdots CBrCl_2$. Dasselbe stellt eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt zwischen 98 und 99° liegt. 758 mm B. 16° T. Das spec. Gew. ist 1.752 bei 16°. Bei —20° bleibt der Körper flüssig. Alkoholisches Kali wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit ein.

2) α-Dichlordibromäthan $H_2BrC\cdots CBrCl_2$. Durch die Destillation wird es als eine gelb gefärbte, zwischen 176 und 178° übergehende Flüssigkeit erhalten, welche am Lichte rasch wieder farblos wird, bei —20° nicht erstarrt und bei 16° ein spec. Gew. von 2.270 besitzt.

3) α-Dichlortribromäthan $HBr_2C\cdots CBrCl_2$ ist eine zwischen 215—220° siedende, bei —20° noch nicht erstarrende, ölartige Flüssigkeit, welche später mit Hilfe einer grösseren Quantität noch genauer untersucht werden wird.

Nachstehende Aethylene wurden aus den seither beschriebenen Aethanen dargestellt:

1) α-Chlorbromäthylen $H_2C{=}CBrCl$ wird erhalten, wenn man α-Chlordibromäthan und alkoholisches Kali zu gleichen Molekülen auf einander einwirken lässt. (Dieses Verhältniss ist natürlich für sämmtliche Darstellungen beibehalten.)

Die Reaction geht langsam vor sich. Etwa nach Verfluss von 10—15 Minuten beginnt die Ausscheidung des Kalisalzes. Um rascher zum Ziele zu kommen, erhitzte man das Gemenge am aufgerichteten Kühler eine Stunde lang, wobei sich die Ausscheidung stetig vermehrte.

Die erkaltete Flüssigkeit wurde abfiltrirt, das Kalisalz mit Alkohol ausgewaschen und die Flüssigkeit wiederum gekocht, wodurch sich abermals eine Ausscheidung bemerklich machte. Nach Verfluss einer weiteren Stunde war die Reaction vollendet. Das erhaltene Kalisalz war chlorfreies Bromkalium. Die neue Verbindung wurde durch Wasser ausgefällt und mit Chlorcalcium getrocknet, wobei sich ein fester Körper ausschied. Durch fractionirte Destillation wurde eine zwischen 62 und 63° (750 mm Bar. 18° T.) siedende, wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche fortwährend ein weisses Pulver absetzte. Nach einigen Tagen schien die Ausscheidung aufzuhören. Als man aber die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abdestillirte, verwandelte

sich das Destillat sehr rasch in den amorphen, weissen Körper, welcher sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt.

Lässt man auf β-Chlordibromäthan alkoholisches Kali einwirken, so tritt eine Reaction momentan ein, so dass sich die Flüssigkeit erwärmt. Das hierbei entstehende Chlorbromäthylen ist mit dem vorhin beschriebenen identisch. Sein Siedepunkt ist ebenfalls 62°. Die Polymerisation tritt sofort ein.

2) α-Chlordibromäthylen $HBrC{=}CBrCl$ entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Chlortribromäthan. Das Bromkalium scheidet sich sofort ab. Das erhaltene Produkt ist eine klare, farblose, zwischen 141 und 142° (734 mm B. 18° T.) siedende Flüssigkeit, die sich nicht polymerisirt, wenigstens nicht fest wird. Ihr spec. Gewicht beträgt 2.275 bei 16°. Der Geruch ist dem des α-Chlorbromäthylens ähnlich. Die Augen werden weniger gereizt. Bei —20° erstarrt die Flüssigkeit nicht.

3) α-Dichlorbromäthylen $HBrC{=}CCl_2$ wurde aus α-Dichlordibromäthan wie die übrigen Aethylene erhalten. Dasselbe stellt eine wasserhelle, zwischen 114 und 116° siedende Flüssigkeit dar (740 mm Bar. 17° T.), deren spec. Gew. 1.906 bei 16° beträgt. Bei —20° erstarrt sie nicht.

4) α-Dichlordibromäthylen $Br_2C{=}CCl_2$ konnte der geringen Menge wegen nicht genau untersucht werden, um so weniger, als dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest ist. Bestimmt kann über demselben nur angegeben werden, dass sein Siedepunkt über 160° liegt (wahrscheinlich bei ungefähr 194°) sowie, dass er bei —20° fest ist.

Durch Bromiren von Bromäthyl, zwischen 38 und 39° siedend, wurden erhalten:

1) α-Dibromäthan $H_3C{-}CHBr_2$, welches zwischen 109 und 110° (751 mm B. 13° T.) siedet.

2) α-Tribromäthan? $H_3C{-}CBr_3$ zwischen 187 und 188° (721 mm B. 15° T.) siedend.

---

455. Otto Klein: Ueber die Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid.

[XII. Mittheilung von W. Staedel aus d. neuen chem. Laborat. in Tübingen.]
(Eingegangen am 8. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über die Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid hat Hr. Otto Klein zunächst das Dimethylanilin in Angriff genommen. In der Unterstellung, dass diese tertiäre Base mit Quecksilberchlorid nur eine addionelle Verbindung, bestehend aus 1 Mol. $HgCl_2$ und 2 Mol.

$C_6H_5N(CH_3)_2$ geben werde, wurden beide Körper in diesem Verhältniss in alkoholischer Lösung mit einander vermischt. Sehr bald zeigte es sich, dass es besser ist das Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung anzuwenden, weil sich dann eine Trennung der entstehenden Produkte leichter bewerkstelligen liess.

Beim Vermischen der beiden Lösungen fiel sofort ein weisser, nadelförmig krystallinischer, unschmelzbarer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit noch etwas vermehrte. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt; die abfiltrirte Flüssigkeit setzte noch beim längeren Stehen eine sehr kleine Menge von tafelförmigen Krystallen ab. Da die so erhaltenen Krystalle ihrer Menge nach durchaus nicht der Menge der angewandten Substanzen entsprach, so wurde die genannte Flüssigkeit eingedampft. Aber auch, nachdem dieselbe ganz dickflüssig geworden war, schied sie nichts Festes mehr ab. Es konnte nicht daran gedacht werden, dass dieselbe unverändertes Dimethylanilin sei, denn erstens reagirte die Flüssigkeit etwas, wenn auch sehr schwach, sauer, zweitens liess sie sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen. Quecksilber enthielt sie nur in sehr geringer Menge. Als man sie mit einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid vermischte, schied sich sofort ein weisses Oel ab, das sowohl beim Abkühlen mit Wasser, rascher beim Einwerfen eines der tafelförmigen Krystalle zu einer schönen, weissen, in der Wärme leicht schmelzenden Krystallmasse erstarrte, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser prachtvolle, grosse, spitztafelförmige, farblose Krystalle lieferte. Der oben erwähnte, unschmelzbare, krystallinische Niederschlag wurde in verschiedenen Lösungsmitteln vergeblich zu lösen versucht. Endlich fand sich im Benzol ein geeignetes Lösungsmittel, woraus er beim Erkalten der siedend heiss gesättigten Lösung in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte.

Die Analyse der schmelzbaren Krystalle zeigte, dass dieselben ein Doppelsalz von Dimethylanilinchlorhydrat mit Quecksilberchlorid, von der Formel $HgCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2HCl$ sind, während sich die unschmelzbaren Krystalle nach der Formel

$$HgO + HgCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2$$

oder

$$O\begin{cases} Hg\text{---}N(C_6H_5)(CH_3)_2Cl \\ Hg\text{---}N(C_6H_5)(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

zusammengesetzt erwiesen.

Dass diese beiden Verbindungen nicht allein entstehen konnten, wenn 1 Mol. $HgCl_2$ und 2 Mol. Dimethylanilin auf einander reagiren, ist begreiflich. Die Reaction verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:

$$2HgCl_2 + 4C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2O = Hg_2OCl[N(C_6H_5)(CH_3)_2]_2 + 2N(C_6H_5)(CH_3)_2HCl$$

In diesem Verhältnisse gemischt sollten also Quecksilberchlorid und Dimethylanilin nur die unschmelzbare, basische Verbindung und Dimethylanilinchlorhydrat liefern. Die geringe Ausscheidung der Krystalle des Doppelsalzes, welche dennoch beobachtet worden war, hatte wohl ihren Grund darin, dass die beiden Substanzen nicht immer in ganz der Theorie entsprechender Menge angewandt worden waren.

Wenn die beiden oben genannten Verbindungen aber die einzigen Produkte der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Dimethylanilin sein sollten, so mussten dieselben auf einander reagiren, nach der Gleichung:

$$3HgCl_2 + 4C_6H_5N(CH_3)_2 = Hg_2OCl_2[NC_6H_5(CH_3)_2]_2 + HgCl_2 + 2NC_6H_5(CH_3)_2HCl.$$

In der That bestätigte ein Versuch diese Voraussetzung. 16.26 g $HgCl_2$ und 9.68 g Dimethylanilin wurden, das erstere in Wasser, das letztere in Weingeist gelöst, mit einander vermischt. Es fiel sofort die weisse, unschmelzbare, basische Verbindung aus, deren Gewicht nach dem Trocknen 13.79 g betrug. Aus der Mutterlauge konnten 8.7 g der schmelzbaren Krystalle und 1.2 g einer dickflüssigen Mutterlauge erhalten werden, welche mit Quecksilberchlorid sofort zu Krystallen des Doppelsalzes erstarrte. Die obige Gleichung verlangt aus den angewandten Mengen von $HgCl_2$ und Dimethylanilin 14.58 g unschmelzbare Verbindung und 11.72 g Doppelsalz.

Das Doppelsalz von Quecksilberchlorid mit Dimethylanilin krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten, zuweilen dicken Tafeln, welche meist zu grösseren Drusen zusammengewachsen, seltener isolirt sind. Zuweilen scheiden sich beim langsamen Verdunsten wässeriger Lösungen dicke, compacte Krystalle aus, welche einen mehr säulenförmigen Habitus haben und in der Regel Zuspitzungen an beiden Enden tragen. Immer krystallisirt das Salz sehr schön und gross. In kaltem Wasser und in Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in heissem Wasser und heissem Alkohol dagegen leicht löslich, in Aether und in heissem Benzol schwer löslich. An der Luft und im Lichte verändert es sich nicht. Es schmilzt leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 149° (uncorr.).

Die basische Verbindung von Quecksilberoxychlorid mit Dimethylanilin, $Hg_2OCl_2[NC_6H_5(CH_3)_2]_2$, fällt in äusserst kleinen, nadelförmigen Krystallen aus, wenn man Quecksilberchlorid mit Dimethylanilin in Lösung vermischt; sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem ziemlich löslich. Heisses Benzol nimmt sie reichlich auf und die Lösung liefert die Verbindung beim Erkalten in prächtig perl-

mutterglänzenden Blättchen. In Aether ist die Verbindung etwas löslich. Eigenthümlich ist das Verhalten des Körpers gegen Salzsäure. Wird er mit Salzsäure übergossen, so backt er zusammen und scheint in die schmelzbare Verbindung überzugehen, dann löst er sich auf. Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss von Ammoniak vollkommen löslich ist und durch Salzsäure aus dieser ammoniakalischen Lösung theilweise wieder ausgefällt wird. Lässt man die Blättchen der basischen Verbindung am Lichte und an der Luft stehen, so werden sie allmählig dunkelblau. Rascher findet diese Färbung beim Erhitzen statt. Auf Platinblech erhitzt, werden die Krystalle zuerst dunkelblau, dann zersetzen sie sich ohne zu schmelzen und hinterlassen schliesslich einen kohligen Rückstand. Erhitzt man die Krystalle nur auf 100°, so bildet sich ein prachtvoll blauer Farbstoff, der von Alkohol leicht, von Wasser kaum aufgelöst wird. Salzsäure löst ihn mit tiefgelber Farbe, die beim Verdünnen der Lösung durch prachtvolles Grün in reines Blau übergeht. Auch Ammoniak färbt die salzsaure Lösung tiefblau, ohne dass etwas ausgeschieden wird. Durch nascirenden Wasserstoff wird die blaue alkoholische Lösung vollkommen entfärbt.

Ueber einige Resultate, welche unter Anwendung von Naphtylamin und Quecksilberchlorid erhalten wurden, soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

Tübingen, August 1878.

---

456. W. Staedel und Kleinschmidt: Ueber das Isoindol.

XIII. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

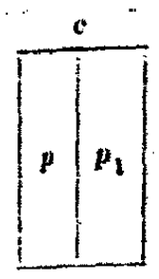
(Eingegangen am 8. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung des Einen von uns[1]) über Isoindol ist gesagt worden, dass dasselbe mit verschiedenen Farben erhalten worden sei. Diese Farben wurden auf Verunreinigungen zurückgeführt, welche jedoch so gering seien, dass dieselben auf den Schmelzpunkt keinen Einfluss hätten. Neuerdings ist es uns jedoch gelungen, nachzuweisen, dass diese Vermuthung nicht richtig war, sondern dass alle die beobachteten Färbungen idiochromatische waren. Das Isoindol bietet nämlich einen der interessantesten Fälle von Pleochroismus und ist es uns gelungen, einige wohl ausgebildete Krystalle desselben zu erhalten, von denen einer besonders schön die verschiedenen Färbungen zeigt. Derselbe stellt eine kleine Säule mit gerader

---

[1]) Diese Berichte X, 1882.

Endfläche dar und gehört nach den Bestimmungen des Hrn. Prof. v. Reusch dem rhombischen Systeme an. Der stumpfe Säulenwinkel beträgt 107°. Da der Krystall ausser den Säulenflächen p und p_1 und der Endfläche c keine weiteren Flächen enthielt, konnten die Axen nicht vollständig bestimmt werden. Hält man diesen Krystall gegen das Licht und dreht ihn langsam um die Säulenaxe, so erscheint er der Reihe nach grün, gelb, tief roth, blau, indigoblau. Er besitzt einen Blätterbruch parallel der Endfläche c. In dem Haidinger'schen Dichroskop erhält man bei gewisser Stellung eines Plättchens nach c das eine Bild, dessen Vibrationen parallel der grossen Diagonale gehen gelbgrün, während das andere Bild fast schwarz wird. Solche Plättchen könnten daher zu optischen Instrumenten dienen, wie der Turmalin oder Herapathit.



Wenn nun an sich die Thatsache von Interesse ist, dass in dem rhombisch krystallisirenden Isoindol einer der seltenen Stoffe vorliegt, welche die Eigenschaft besitzen, den einen der beiden, durch Doppelbrechung entstehenden, Lichtstrahlen so stark zu absorbiren, dass sie für diesen fast undurchsichtig sind, so gewinnt das Isoindol dadurch noch an Interesse, dass es meines Wissens der einzige Stoff ist, an dem man die Farben, welche den Pleochroismus ausmachen, geradezu auf einzelnen Krystallindividuen gewissermassen fixiren kann. In den gelben Krystallen von Isoindol (mikroskopische Nadeln) haben wir diejenigen Säulenflächen ausgebildet, welche im pleochroitischen Krystall gelb erscheinen, in den blauen Nadeln andere Säulenflächen vorherrschend ausgebildet, während die grüngelben Blättchen im Wesentlichen vorherrschende Ausbildung der Endfläche zeigen, und deshalb das eigenthümliche Verhalten in der dichroitischen Lupe zeigen. Die optische Axenebene geht parallel der Endfläche c und demgemäss können nur die der Endfläche c parallelen Spaltungsstücke auf polarisirtes Licht reagiren, während die Säulenflächen unwirksam sein müssen. In der That beobachtet man eine vollständige Indifferenz der blauen und der gelben Krystalle im polarisirten Licht, wenn man sie zwischen zwei Nicols unter dem Mikroskop betrachtet, während die gelbgrünen Blättchen nicht allein das bekannte prachtvolle Farbenspiel optisch zweiaxiger Krystalle im polarisirten Lichte zeigen, sondern auch bei Drehung um die Säulenaxe, deren Endfläche sie repräsentiren bald undurchsichtig, bald durchsichtig erscheinen, je nach der Stellung gegenüber den Nicols. Es gelingt nun, diese einzelnen Formen in einander zu verwandeln. Aus Eisessig krystallisirt das Isoindol meist in gelbgrünen Blättchen, welche aber beim Umkrystallisiren aus Alkohol, wenn man während der Ausscheidung einen blauen Krystall in die Flüssigkeit wirft, zum grössten Theil in blaue Nadeln verwandeln werden. Auch die gelben Krystalle

lassen sich in blaue Nadeln verwandeln. Zu erwähnen haben wir noch einer rothen Modification (Nadeln), welche wir einige Male aus Eisessig erhielten, die aber ebensowohl in die gelbgrüne, wie in die blaue Modification umgewandelt werden konnten. Es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, ganz genau die Bedingungen festzustellen, unter denen die eine oder die andere Modification erhalten wird, ebenso wie wir noch keine bestimmte Angabe darüber machen können, wie man die eine Modification in die andere verwandeln kann. So viel steht fest, der gelbe, der grüne, der rothe und der blaue Körper sind chemisch eins und dasselbe und beruht die Verschiedenheit ihrer Färbungen nur darauf, dass bei den einen diese, bei den anderen jene Fläche deutlicher oder überwiegend ausgebildet ist. Ob die Flächen, welche an den blauen, gelben oder rothen Krystallen vorwalten, coïncidiren mit den Säulenflächen p oder p_1, lässt sich noch nicht sagen, jedoch behaupten, dass die in den gelbgrünen Blättchen vorherrschende Fläche mit der Endfläche c übereinstimmt.

Die in der citirten älteren Mittheilung erwähnten farblosen Krystalle, welche durch Erkalten eine Lösung von Isoindol in heisser conc. Salzsäure erhalten worden waren, sind sehr klein und dünn, daher mag es sich erklären, dass an ihnen ohne optische Hülfsmittel keine Färbung wahrzunehmen ist. Wir sind nun bemüht, noch mehrere und namentlich grössere Krystalle von Isoindol zu ziehen, um diesen physikalisch so höchst interessanten Körper einer eingehenden Untersuchung in dieser Richtung zugänglich zu machen. Wie wir das eine Mal zu den ausgebildeten Krystallen gelangten, wollen wir jetzt noch nicht beschreiben, weil wir die Bedingungen für die Entstehung noch nicht genau genug kennen, nur erwähnen wollen wir, dass dieselben gefunden wurden in der alkoholisch ätherischen Lösung der Reactionsmasse von wässerigem Ammoniak auf Chloracetylbenzol.

Die chemische Untersuchung des Isoindols hat uns bis jetzt ergeben, dass sich der sonst so beständige Körper durch conc. Jodwasserstoffsäure reduciren lässt, dass dabei eine gelbe basische Verbindung entsteht von Schmp. 125°, welche, mit Acetanhydrid erhitzt, eine bei 190° schmelzende, in hellgelben Nadeln krystallisirende Acetverbindung liefert.

P. S. Im Begriffe, diese kleine Abhandlung abzusenden, wurde mir von befreundeter Seite mitgetheilt, dass Hr. Prof. Rose in Strassburg seiner Zeit einen ähnlichen Fall von Pleochroismus beobachtet habe. Beim Durchsuchen der Literatur fand ich endlich in Gmelin-Kraut (VI. Aufl.), dritter Band, Seite 479, eine Angabe von Rose über Dichrokobaltchlorid citirt, welche einer Schrift: Untersuch. ammoniak. Kobaltverbindungen, Heidelb. 1871, entnommen ist. Da mir diese letztere Schrift augenblicklich nicht zugänglich ist, so kann

ich nicht sagen, ob die Rose'sche Beobachtung mit der meinigen genau übereinstimmt. Zu bedauern wäre im Falle vollkommener Uebereinstimmung jedenfalls, dass eine so interessante Thatsache bis jetzt seitens der Physiker und Krystallographen noch keine Beachtung gefunden zu haben scheint, wenigstens habe ich sie in Groth's phys. Krystallographie nicht erwähnt gefunden. Allerdings thut auch der Naumann'sche Jahresbericht für 1871 dieser Rose'schen Arbeit keine Erwähnung. St.

Tübingen, August 1878.

---

457. W. Staedel und E. Sauer: Ueber Dinitrobenzophenon und Dioxybenzophenon.

XIV. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

Dinitrobenzophenon vom Schmelzpunkt 189° erhält man leichter als durch Nitriren von Benzophenon, durch Oxydation des Dinitrodiphenylmethans (Schmelzp. 183°)[1]. Zur Reduction wurde dasselbe mit wenig Weingeist übergossen, dann mit conc. Salzsäure und Zinn erwärmt. Während eine lebhafte Wasserstoffentwickelung stattfindet, wurde so lange Dinitrobenzophenon zugetragen, als sich dasselbe rasch und vollständig auflöste. Die heisse Lösung wurde vom überschüssigen Zinn abfiltrirt und schied nach dem Erkalten, reichlicher nach dem Verdampfen, schöne Krystalle (etwas gelb gefärbt) eines Zinndoppelsalzes aus von der Formel $C_{13}H_8O(NH_2)_2\,2HCl + 2SnCl_2$. Dieses Salz lässt sich aus angesäuertem Wasser gut umkrystallisiren. Daraus wurde das Chlorhydrat des Diamidobenzophenons, $C_{13}H_8O(NH_2)_2\,2HCl$, bereitet. Dieses krystallisirt sehr leicht in grossen, dicken Tafeln. Uebergiesst man es mit wenig Wasser, so löst es sich anfänglich theilweise auf; die Lösung scheidet aber auf Zusatz von etwas mehr Wasser wieder feine, weisse Blättchen aus, welche wahrscheinlich ein basisches Salz darstellen. Aus angesäuertem Wasser kann das Chlorhydrat umkrystallisirt werden. Versetzt man die Lösung desselben mit Ammoniak, so scheidet sich die freie Base, das Diamidobenzophenon, als weisser, amorpher, rasch krystallinisch werdender Niederschlag aus, der in heissem Wasser etwas löslich ist, jedoch beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil zersetzt wird. Am besten reinigt man die Base, da sie auch aus Alkohol nur schlecht krystallisirt, indem man sie in Wasser und wenig Salzsäure löst und diese Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. War

[1]) Diese Berichte XI, 744.

die Lösung nicht zu concentrirt, so scheidet sich die Base in schönen, weissen Nadeln ab, die bei 172° schmelzen. Aus einer sehr verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt sie beim längeren Stehen in kleinen, compacten, sehr flächenreichen Kryställchen.

Dioxybenzophenon, $C_{13}H_8(OH)_2O$, liess sich mit grösster Leichtigkeit und quantitativ aus dem Chlorhydrat des Diamidobenzophenons darstellen. Es wurde dasselbe in etwas angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt, sofort angesäuert und gekocht. Es trat alsbald lebhafte Stickstoffentwickelung ein und die anfangs farblose, auf Zusatz von Kaliumnitrit roth gewordene Flüssigkeit wurde wieder nahezu farblos. Nach dem Erkalten war sie erfüllt von langen, feinen Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein waren. Sie konnten sofort als das schon früher von dem Einen von uns und Fr. Gail [1]) beschriebene Dioxybenzophenon erkannt werden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag genau bei 210° wie der des Dioxybenzophenons aus Dioxydiphenylmethan. Zum Ueberfluss wurde, behufs Feststellung der Identität beider Dioxybenzophenone der Benzoyläther dargestellt, der nicht allein die charakteristischen Erscheinungen bei der Krystallisation, sondern auch den Schmelzpunkt 181 bis 182° mit dem Benzoyläther des Ketones aus Dioxydiphenylmethan gemein hatte.

Ein besonderes Interesse erlangt diese Verbindung durch die Beobachtungen von H. Caro und C. Graebe [2]), A. Baeyer und J. Burkhardt [3]) und von C. Liebermann [4]). Caro und Graebe hatten durch Erhitzen von Aurin mit Wasser auf 220 bis 250°, Baeyer und Burkhardt durch Schmelzen von Phenolphtaleïn mit Kalihydrat und Liebermann aus Rosanilinchlorhydrat bei Einwirkung hocherhitzten Wassers eine stickstofffreie Substanz erhalten, welche die gleiche procentische Zusammensetzung und Eigenschaften besass, wie das von dem Einen von uns und Gail entdeckte Dioxybenzophenon. Die geringen Abweichungen in den Schmelzpunkten, welche von den verschiedenen Bearbeitern beobachtet wurden, können wohl auf geringe Verunreinigungen zurückgeführt werden. So fanden Baeyer und Burkhardt den Schmelzpunkt des Dioxybenzophenons bei 206° statt bei 210°, den des Acetäthers bei 148° statt bei 152°, Liebermann giebt den Schmelzpunkt des Benzoyläthers zu 180 bis 181°, statt 181 bis 182°, an. Doch sind ausserdem die Differenzen auch zu gering, um an eine Identität aller der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen zweifeln zu lassen.

Anders als bei Anwendung von Zinn und Salzsäure verläuft die Reduction des Dinitrobenzophenons bei Anwendung von Zinkstaub

[1]) Diese Berichte XI, 746.
[2]) Ebendaselbst XI, 1348.
[3]) Ebendaselbst XI, 1299.
[4]) Ebendaselbst XI, 1484.

und Salzsäure. Ohne näher auf diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung eingehen zu wollen, bemerken wir nur noch, dass einmal, als die Reduction so weit wie möglich getrieben wurde, auch Diamidobenzophenon entstanden war, welches uns beim Versuch, es aus Wasser umzukrystallisiren, ein schön krystallisirendes Zersetzungsprodukt lieferte. Als das durch Ammoniak aus seiner schwefelsauren Lösung gefällte, noch unreine Diamidobenzophenon mit Wasser gekocht wurde, um es aufzulösen, ballte es sich zusammen und gab eine feste, amorphe Masse, während nur wenig sich löste. Diese amorphe Masse zeigte sich wohl in concentrirter, aber nicht in verdünnter Salzsäure löslich. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure schied sich auf Zusatz von etwas Wasser ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren liess und dann schöne, glänzende Säulen darstellte. Die Menge dieser Krystalle war zu gering für eine Untersuchung. In der Absicht, diese Krystalle in grösserer Menge herzustellen, wurde der Versuch mit grösseren Mengen von Dinitrobenzophenon wiederholt. Da jedoch die Mengenverhältnisse der angewandten Agentien bei diesem zweiten Versuche andere waren, als beim ersten, so erhielten wir nicht die gleichen Resultate. Während der Einwirkung des Zinks und der Salzsäure auf das Dinitrobenzophenon schied sich nämlich in nicht unbeträchtlicher Menge ein gelbrother Niederschlag aus und, nachdem die Reaction beendet war, enthielt die saure Lösung nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, deren Natur bis jetzt noch nicht hat festgestellt werden können. Der gelbrothe Niederschlag zeigte sich in allen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich. Aus Eisessig oder Anilin konnte er krystallisirt werden und gab dann rothbraune, mikroskopische Nadeln. Er ist nicht unzersetzt schmelzbar. Ueber seine Zusammensetzung behalten wir uns weitere Mittheilungen vor.

Tübingen, August 1878.

---

458. W. Staedel und G. Damm: Ueber Bromnitro- und Bromamidoanisole.

XV. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

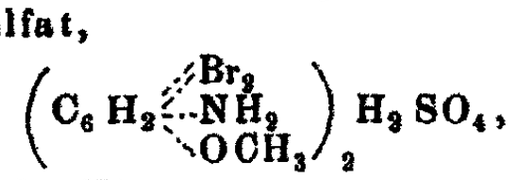
(Eingegangen am 8. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibrom-*o*-nitrophenol, $C_6H_2\begin{cases}OH & (1)\\ NO_2 & (2)\\ Br & (4)\\ Br & (6)\end{cases}$, [Schmp. 117.5°, aus Dibromphenol 1.3.4 (OH) durch Nitriren (W. Körner) und aus *o*-Nitrophenol und Brom (Brunck)] wurde nach Körner's Vorschrift[1])

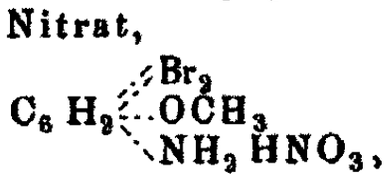
[1]) Gazz. chim. ital. IV, 392.

in das entsprechende Anisol (Schmp. 76.7°) übergeführt und dieses Dibrom-o-nitroanisol in eine Mischung von Salzsäure und Zinn eingetragen. Es löste sich sofort auf, und beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei des Chlorhydrates von Dibrom-o-anisidin. Aus reinem Wasser lässt sich dieses Salz nicht umkrystallisiren, da es sich unter Abscheidung eines Oeles zersetzt. Salzsäurehaltiges Wasser oder Alkohol lösen es dagegen beim Erwärmen ohne Zersetzung auf und lassen es wieder in schönen Blättchen oder Nadeln beim Erkalten ausfallen. Das freie Dibrom-o-anisidin ist ein dickes Oel, welches selbst bei niederer Temperatur nicht erstarrt. Löst man es in Alkohol und versetzt die Lösung mit wenigen Tropfen der verschiedenen Säuren, so erhält man das Chlorhydrat,

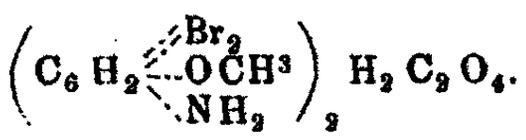
in Nadeln; das Sulfat,



in Nadeln, ebenso das Nitrat,

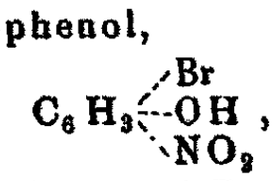


und das Oxalat,

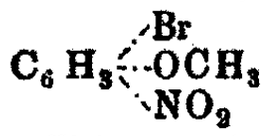


Das Sulfat schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 177°, das Oxalat bei 147 bis 148° unter Gasentwickelung und Bildung eines krystallinischen Sublimats.

Monobrom-*o*-nitrophenol,



[Schmp. 88°; aus o-Nitrophenol und Brom (Brunck)] wurde durch Erwärmen seines Silbersalzes mit Methyljodid in das seither noch unbekannte Monobrom-o-nitroanisol,



verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Aether leicht in prachtvollen, etwas gelblichen, breiten und langen Säulen, die zuweilen eine beträchtliche Grösse erreichen und wohl ausgebildet sind. Ein Bromnitroanisol ist im Jahre 1866 von P. Griess gelegentlich einer seiner klassischen Untersuchungen aus dem Nitroanisidin erhalten worden.

Dieses letztere ist aus dem bei 114° schmelzenden Dinitrophenol erhalten, welches nach Th. Petersen [1]) die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

hat. Durch Reduction des diesem Dinitrophenol entsprechenden Dinitroanisols hat Cahours das Nitroanisidin dargestellt, woraus dann Griess durch Ersatz von NH_2 durch Brom Bromnitroanisol erhielt. Es ist uns kein Versuch bekannt, aus welchem sich ergebe, welche Constitution dieses Bromnitroanisol habe. Wird die an 4 stehende NO_2-Gruppe durch Brom ersetzt, so kann es identisch sein mit unserem Bromnitroanisol, von dem es sich übrigens dadurch unterscheidet, dass es, wie Griess angiebt, nach Nitrobenzol riechen soll, während unser Präparat vollkommen geruchlos ist. Griess giebt keinen Schmelzpunkt seiner Verbindung an. Unser Präparat schmilzt wie das Brom-*o*-nitrophenol bei 88°.

Monobrom-*o*-amidoanisol oder Monobrom-*o*-anisidin,

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ NH_2 & (2)\\ Br & (4 \text{ oder } 6)\end{cases},$$

bildet sich leicht beim Eintragen des Monobrom-*o*-nitroanisols (Schmp. 88°) in eine siedende Mischung von Salzsäure und Zinn, und scheidet sich nach dem Erkalten der heiss filtrirten Lösung als Chlorhydrat in Form schöner, weisser Nadeln aus. In heissem Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, bräunt sich jedoch ein wenig; aus angesäuertem Wasser lässt sich das Chlorhydrat umkrystallisiren. Die freie Base, das Brom-*o*-anisidin, aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, krystallisirt aus Aether, Alkohol, am besten aus Benzol in schönen, compacten, prismatischen Krystallen, die bei 97 bis 98° schmelzen. Durch Zusatz der betreffenden Säuren zu der alkoholischen Lösung der Base erhält man das Sulfat und das Nitrat als schöne, nadelförmig krystallisirte Niederschläge, die übrigens viel leichter löslich sind als die entsprechenden Salze des Dibromanisidins.

Dibrom-p-nitroanisol,

$$C_6H_2\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ Br & (6)\\ NO_2 & (4)\\ Br & (6)\end{cases},$$

lässt sich ebenfalls leicht reduciren. Es entsteht das Chlorhydrat eines Dibromanisidins, dessen Untersuchung im Gange ist.

Tübingen, August 1878.

---

[1]) Jahresber. f. reine Chemie 1873, 408.

459. W. Staedel: Notiz über Traubensäure.

XVI. Mittheilung.

[Aus dem neuen chem. Laboratorium in Tübingen.]

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

Bekanntlich hat A. Strecker im Jahre 1868 Traubensäure synthetisch aus Glyoxal und Blausäure bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure dargestellt [1]). Da die Mittheilung Strecker's nur auf die Darstellung und die Feststellung der chemischen Identität synthetischer und sog. natürlicher Traubensäure sich bezog, schien es von Interesse, diese erstere Substanz einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Hr. Fr. Gail hatte sich auf meine Veranlassung dieser Aufgabe unterzogen, als die Mittheilung von Jungfleisch über „die Bildung der Traubensäure bei der Fabrication der Weinsäure" [2]) erschien. Um Collisionen zu vermeiden, hatte Hr. Gail die begonnene Untersuchung fallen gelassen, da zu erwarten stand, dass Jungfleisch, einmal mit der Traubensäure beschäftigt, diese nach allen Richtungen hin untersuchen werde. Doch möge es gestattet sein, die kleinen Beobachtungen, die sogleich bei Beginn der Arbeit gemacht wurden, mitzutheilen, wenn dieselben auch nur sehr unvollkommen sind, zumal da durch das inzwischen erfolgte Ableben des Hrn. Gail eine weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes meinerseits wieder ferner gerückt ist.

Es ist bekannt, dass die Traubensäure aus Trauben, nach der Formel $C_4 H_6 O_6 + H_2 O$ zusammengesetzt, leicht verwitternde Krystalle des triklinen Systems bildet, deren krystallographische und optische Untersuchung wir vornehmlich de la Provostaye [3]), Rammelsberg [4]) und Groth [5]) verdanken. Der Schmelzpunkt der entwässerten sog. natürlichen Traubensäure liegt bei 201°. Synthetische Traubensäure schmolz nach dem Entwässern bei 198° und bildet, langsam aus wässerigen Lösungen auskrystallisirend, unter gewöhnlichen Umständen nicht verwitternde Krystalle des triklinen Systems, die mit denen der natürlichen Traubensäure in Habitus und Winkeln vollkommen übereinstimmen.

Beim Versuche, die synthetische Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zu zerlegen, wurde eine nicht uninteressante Beobachtung gemacht, die trotz ihrer Unvollständigkeit hier mitgetheilt werden mag. Um zunächst die Verhältnisse aus eigner Anschauung kennen zu lernen, wurde natürliche Traubensäure in ihre beiden Com-

---

1) Zeitschr. f. Chemie 1868, 216.
2) Compt. rend. 85, 805.
3) Ann. chim. phys. [3] 3, 133.
4) Pogg. Ann. 96, 30.
5) Pogg. Ann. 135, 648; Groth, physik. Krystallographie 418.

ponenten zerlegt. In bekannter Weise stellte man eine Lösung des neutralen Natriumammoniumsalzes dar. Aus dieser Lösung schieden sich nun stets anfänglich grosse, wohlausgebildete Krystalle des monoklinen Systems aus, an denen keine hemiëdrischen Flächen zu bemerken waren und deren Lösung optisch inactiv war; erst in der Mutterlauge dieser Krystalle erschienen die rhombischen Krystalle der beiden weinsauren Natriumammoniumsalze, $C_4H_4O_6NaNH_4 + 4H_2O$, mit den bekannten hemiëdrischen Flächen.

Als synthetische Traubensäure mit Na_2CO_3 und NH_3 im richtigen Verhältniss neutralisirt worden und die Lösung zur Verdunstung gestellt war, konnten daraus Krystalle derselben monoklinen Form, sehr gross und gut ausgebildet, durchaus optisch inactiv, erhalten werden.

Worin der Grund des Auftretens dieser monoklinen Krystalle zu suchen, kann nicht angegeben werden. Doch erinnert diese Erscheinung an ältere Beobachtungen von Fresenius [1]), Delffs [2]) und Mitscherlich [3]). Während Mitscherlich angab, dass beim Vermischen von neutralem traubensaurem Natrium mit etwas mehr als 1 Aeq. neutralem traubensaurem Kalium ein traubensaures Natrium-Kalium, $C_4H_4O_6KNa$, erhalten werde, welches nicht die Form des Seignettesalzes habe, fand Fresenius, dass auch ohne Ueberschuss von Kaliumsalz leicht ein Doppelsalz mit $4H_2O$ in triklinen Krystallen und, unter 8° krystallisirend, ein solches mit $3H_2O$ ebenfalls triklin erhalten werde. Delffs beschrieb dann noch ein triklines Salz mit $4\frac{1}{2}H_2O$, während doch nach Pasteur's von Rammelsberg [4]) bestätigten Angaben unter den genannten Umständen die Doppelsalze der Rechts- und Linksweinsäure erhalten werden.

---

460. O. Hesse: Nachträgliche Bemerkung über Alstonia constricta.

(Eingegangen am 7. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung (S. 1546) bezweifelte ich den Chiningehalt der Rinde von Alstonia constricta.

Unlängst wurde mir nun von zuverlässiger Seite mitgetheilt, dass neuerdings der Baron von Müller in Melbourne, welcher diese Alstonie entdeckte und ein genauer Kenner derselben ist, den Chiningehalt der Rinde dieser Alstonie bestimmt in Abrede stellt. Mit Rücksicht ferner darauf, dass diese Alstonie, wie Baron von Müller schreibt,

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 53, 230.
[2]) Pogg. Ann. 81, 304.
[3]) Pogg. Ann. 57, 484; Berzelius Jahresberichte 23, 332.
[4]) l. c.

tief landeinwärts von Melbourne wächst, und deshalb die Rinde derselben an dem genannten Orte nur schwierig zu erlangen ist, dürfte der fragliche Gegenstand auch in anderer Beziehung kein Interesse mehr für sich darbieten.

---

461. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Diphenylbasen.

(Eingegangen am 7. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Versuche von R. Anschütz und Einem [1]) von uns bei der Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline nicht die gewünschten Diamidodiphenyle lieferten, haben wir zunächst eine ausführliche Untersuchung der jetzt bekannten Amidoverbindungen des Diphenyls selbst in Angriff genommen. Indem wir uns vorbehalten bei anderer Gelegenheit auf die aus Benzidin, Diphenylin etc. erhaltenen Resultate zurück zu kommen, wollen wir uns dieses Mal darauf beschränken einer neuen Base Erwähnung zu thun, welche neben Benzidin beim Behandeln von Hydrazobenzol mit Salzsäure erhalten wird. Durch Versetzen der salzsauren Lösung des Reactionsproduktes mit Schwefelsäure wird das fast unlösliche Benzidinsulfat ausgefällt, während das schwefelsaure Salz der neuen Verbindung in Lösung bleibt. Die mit Alkali abgeschiedene Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln. Ihr Siedepunkt wurde bei 363° beobachtet. Die Zusammensetzung der Base wurde $C_{12}H_8(NH_2)_2$, die der bei 202° schmelzenden Acetylverbindung $C_{12}H_8(NH.C_2H_3O)_2$ gefunden. Salpetrige Säure verwandelte sie in ein in langen, bei 156—158° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Diphenol, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub fast quantitativ Diphenyl lieferte. Letztere Beobachtung, sowie die Thatsache, dass die neue Base aus Hydrazobenzol aus Benzoësäure erhalten werden kann, bestätigten unsere Vermuthung, dass wir ein Isomeres des Benzidins unter Händen hatten. Wir wollen daher die neue Verbindung bis auf Weiteres als δ-Diamidodiphenyl bezeichnen. (Benzidin sei α-, Diphenylin β-, die bei 157° schmelzende Base aus Phenanthren γ-Diamidodiphenyl genannt.)

Ob das von Lauberheimer [2]) dargestellte Dichloramidodiphenyl und das von S. Gabriel [3]) erhaltene Dibrombenzidin als Derivate eines oder zweier der obigen Basen oder neuer Verbindungen zu betrachten sind, wird eine weitere, von uns schon begonnene Untersuchung feststellen. Ferner sind wir damit beschäftigt die aus

---

[1]) Diese Berichte IX, 1898; X, 1802.
[2]) Ebendaselbst VIII, 1621.
[3]) Ebendaselbst IX, 1405.

den Amidoverbindungen des Diphenyls und aus Phenolparasulfosäure entstehenden Diphenole darzustellen resp. näher zu untersuchen, und so die von Einem [1]) von uns schon vor längerer Zeit beabsichtigte, theilweise von Döbner später ausgeführte Untersuchung wieder aufzunehmen.

Strassburg i. E., den 5. September 1878.

---

462. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Diphenylbenzole.

(Eingegangen am 7. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Diphenyldarstellung in grösserem Massstabe nach der früher [2]) mitgetheilten Methode wurden reichliche Mengen der beiden Diphenylbenzole erhalten. Hierdurch wurde es uns möglich diese noch wenig bekannten Kohlenwasserstoffe näher zu untersuchen und verschiedene neue Derivate daraus darzustellen. Vor Allem schien uns das schon länger bekannte von Riese entdeckte Paradiphenylbenzol (Schmelzp. 205°) ein Interesse zu beanspruchen, weil seine Bildung in neuer Zeit wiederholt [3]) bei verschiedenen Zersetzungen beobachtet worden ist. Zweifellos wird es auch in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten sein und müsste dann in den nach dem Phenanthren übergehenden Antheilen gesucht werden.

Von Derivaten des Paradiphenylbenzols wurde bisher nur ein Bromsubstitutionsprodukt durch E. Schmidt dargestellt, welches beim direkten Zusammenbringen von Brom und Kohlenwasserstoff unter Wasser entsteht.

Wir haben zunächst die Einwirkung der conc. Salpetersäure studirt und fanden, dass beim direkten Behandeln von Paradiphenylbenzol mit rauchender Säure neben andern Produkten wesentlich ein bei 190° schmelzender, aus Eisessig in langen, weissen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, dessen Analyse zu der Formel $C_{18}H_{11}N_3O_6$ führte; er ist somit ein Trinitroparadiphenylbenzol. Wird das Nitriren in Eisessig vorgenommen, so entsteht hauptsächlich ein in langen, gelben Nadeln krystallisirender Nitrokörper, der sich durch seine Schwerlöslichkeit in Lösungsmitteln, selbst in kochendem Eisessig auszeichnet. Er schmilzt bei 264° und besitzt die Zusammensetzung eines Dinitrodiphenylbenzols, $C_{18}H_{12}N_2O_4$. Ein Monoderivat haben wir bisher noch nicht erhalten können.

Die Darstellung dieser Nitrokörper schien uns von verschiedenen Gesichtspunkten aus wichtig. Einmal war es interessant festzustellen,

---

[1]) Ann. Chem. 174, 228, Anm.

[2]) Diese Berichte IX, 547.

[3]) Abeljauz, diese Berichte IX, 10; Barth und Schreder, diese Berichte XI, 1332.

ob und in welcher Beziehung das Violanilin [1]) zum Diphenylbenzol steht. Ferner glaubten wir diese Untersuchung im Anschluss an die der Diphenylbasen unternehmen zu müssen. Die Oxydation des Trinitrodiphenylbenzols zu einer nitrirten Diphenylcarbonsäure hat allerdings zu negativen Resultaten geführt. Der genannte Nitrokörper wird in Eisessig von Chromsäure nicht angegriffen. Diese Thatsache macht es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppen gleichmässig auf die 3 Benzolkerne vertheilt sind. Wir hoffen jedoch aus einem Mononitro- oder Dinitrophenylbenzol zu den gewünschten Säuren zu gelangen und diese, sowie die daraus erhaltenen Amidoderivate mit den aus Paraphenylbenzoësäure darzustellenden vergleichen zu können.

Das neben Diphenylbenzol beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren auftretende Isodiphenylbenzol ist von uns bisher nur hinsichtlich seiner Oxydationsprodukte untersucht worden. Wie früher [2]) angegeben liefert es bei der Behandlung in Eisessig mit dem fünffachen Gewicht Chromsäure Benzoësäure. Daneben entsteht jedoch unter diesen Bedingungen eine kleine Menge einer neuen, bei 160° schmelzenden Säure, die nach der Analyse ihres Silbersalzes und ihrem Verhalten bei der Destillation mit Kalk Metadiphenylcarbonsäure zu sein scheint. Wir hoffen bald ausführlich über die hier mitgetheilten Untersuchungen berichten zu können.

Strassburg i. E., den 5. September 1878.

---

463. August Bernthsen u. Hugo Trompetter: Ueber Amidine und Thiamide einbasischer organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Dass durch direkte Vereinigung von organischen Cyaniden mit den Chlorhydraten aromatischer Ammoniakbasen Salze von Amidinen gebildet werden, und dass solche Amidine durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelkohlenstoff quantitativ in entsprechende Thiamide übergeführt werden, ist von dem Einen von uns sowohl vorläufig in diesen Berichten [3]) als ausführlicher a. a. O. [4]) dargethan worden.

Die grosse Leichtigkeit, mit der meist diese Reactionen vor sich gehen, hat uns veranlasst, zur weiteren Bestätigung der Allgemeinheit

---

[1]) Diese Berichte IX, 1079.
[2]) Ann. Chem. 174, 284.
[3]) A. Bernthsen, diese Berichte IX, 429; X, 1235, ebend. 1238.
[4]) Annal. d. Chemie 184, 329; 192, 1.

der genannten Methoden noch eine Reihe von seither nicht bekannten Amidinen und Thiamiden darzustellen und zu untersuchen.

Aethenyltolylamidin [Aethenylmonotolylamidin [1])],

Die Darstellung des Aethenyltolylamidins schliesst sich der für Aethenylphenylamidin beschriebenen [2]) eng an; auch hier liess sich die Trennung der neuen Base vom Paratoluidin durch Oxalsäure erreichen.

Es krystallisirt aus der ätherischen, mit Petrolaether bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung in dünnen, fast weissen, prismatischen Tafeln, die bei 95.5—96° schmelzen. Drei Verbrennungen [3]) stimmen gut zur Formel $C_9H_{12}N_2$. Starke Base, alkalisch reagirend, nicht sehr luftbeständig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther wie die unten beschriebenen Amidine wenig löslich. Das Oxalat, dessen Analyse die Formel $C_9H_{12}N_2 . C_2O_4H_2$ ergab, bildet kleine, weisse, in Wasser und heissem Alkohol leicht lösliche Prismen. Das Platinsalz, $(C_9H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt in kugeligen Massen von radial-faseriger Textur, es ist in Wasser ziemlich bedeutend, auch in Alkohol etwas löslich.

Auch salzsaures Naphtylamin vereinigt sich direkt mit Benzonitril und mit Acetonitril; mit ersteren durch zweitägiges Erhitzen auf 200°, mit letzterem durch eben so langes Einschliessen bei 160—170°.

Das Benzenylnaphtylamidin,

krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, atlasglänzenden Tafeln, die bei 141° schmelzen und in wässeriger alkoholischer Lösung schwach alkalisch reagiren. Es ist luftbeständig und sublimirt anscheinend unzersetzt. Mit Eisenchlorid oder Silbernitrat tritt keine Reaction auf Naphtylamin ein. — Das salzsaure Salz, durch Lösen der Base in der berechneten Menge Salzsäure dargestellt, krystallisirt in weissen Prismen, die sich an der Luft hellviolett färben. Mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung entsteht ein gelber Niederschlag von schwer löslichem chromsauren Benzenylnaphtylamidin. Das Platinsalz bildet kleine, concentrisch gruppirte, gelbrothe Nadeln. Das Oxalat stellt

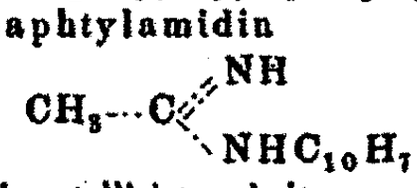
[1]) Die Silben „mono" seien als unnöthig im Folgenden ausgelassen. B.

[2]) A. Bernthsen, Annal. d. Chemie 184, 359.

[3]) Alle in dieser Mittheilung beschriebenen Substanzen sind, sofern Nichts darüber angegeben ist, analysirt worden (meist mehrfach) und haben zur Theorie stimmende Zahlen geliefert.

klein, weisse, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen dar; es besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_2 . C_2O_4H_2$.

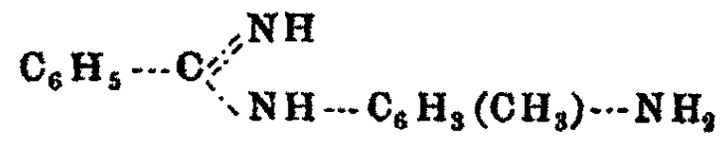
Das Aethenylnaphtylamidin

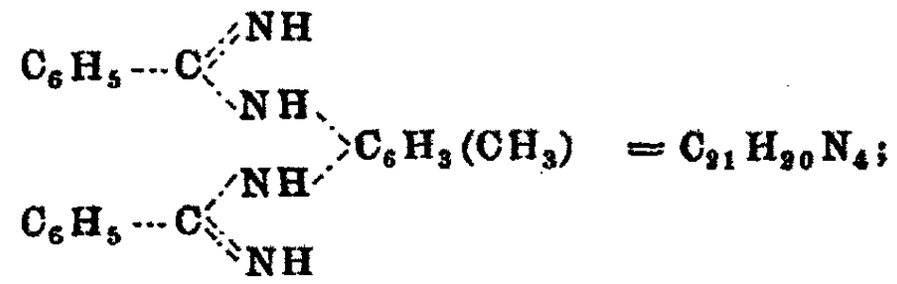


konnte seither nicht krystallisirt erhalten werden. Gummiartige, in den üblichen Lösungsmitteln (ausser Wasser und Petroläther) in jedem Verhältniss lösliche Masse, die bei —15° fest und spröde ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber sogleich wieder halbflüssig und fadenziehend wird. Die Reaction ist stark alkalisch. Nur die Salze wurden analysirt.

Salzsaures Salz: krystallisirt schön in glänzenden, farblosen, abgestumpften, in Wasser leicht löslichen Prismen. Bei 240° ist es noch nicht geschmolzen. Platinsalz: kleine gelbe Tafeln, in Wasser etwas löslich. Saures Oxalat: kleine würfelartige Krystalle; Sulfat: gut ausgebildete, weisse, anscheinend dem regulären System zugehörende Krystalle. Das Nitrat scheidet sich aus der wässerigen Lösung als dünnes Oel ab.

Von besonderem Interesse erschien der Versuch, ob auch Diamine mit organischen Cyaniden sich zu vereinigen im Stande sind. Falls das Schema der Addition dasselbe war wie bei den Monaminen und Nitrilen, so konnte man z. B. aus salzsaurem Toluylendiamin und Benzonitril eine der folgenden Verbindungen erwarten:

1)  $= C_{14}H_{15}N_3$;

2)  $= C_{21}H_{20}N_4$;

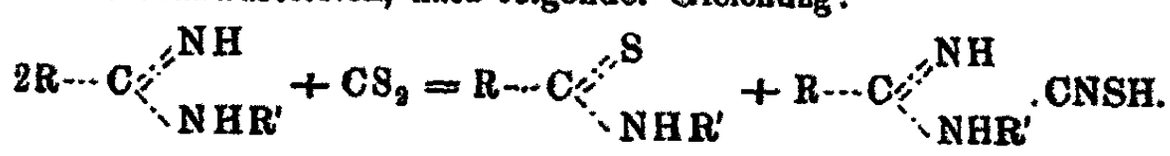
es konnten jedoch auch andere, an anderem Ort zu besprechende Complicationen eintreten.

In der That addirt sich Benzonitril zu den salzsauren Salzen des α-Toluylendiamins (vom Schmp. 99°) und es entstehen je nach den Versuchsbedingungen anscheinend beide Basen. Bringt man zweifach-salzsaures Toluylendiamin in Anwendung, wie es aus der ätherischen Lösung dieser Base durch Salzsäuregas gefällt wird, und erhitzt mit Benzonitril 2 Tage lang auf 180—190° [im molekularen Verhältniss von 1 : 2], so bleibt wider Erwarten die Hälfte des Benzonitrils unverändert, und man erhält eine Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3$, die in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt und

in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Sie besitzt wahrscheinlich die Constitution 1) und kann demnach als Benzenylamidotolylamidin bezeichnet werden. Schmelzpunkt 211.5—212°. Ihr salzsaures Salz, $C_{14}H_{15}N_3, HCl$, krystallisirt aus Wasser in fast farblosen, mono- oder triklinen, prismatischen Tafeln. Das Platinsalz, $(C_{14}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4$, bildet dünne, gelbe Blättchen. Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich.

Verwendeten wir hingegen einfach salzsaures Toluylendiamin [1]) und Benzonitril zu gleichen Molekülen, so konnten wir die eben beschriebene Base nicht erhalten oder wenigstens nicht isoliren; das Hauptprodukt der Reaction war alsdann das salzsaure Salz einer anderen Base, die in der üblichen Weise gereinigt, aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten wurde, sondern stets als langsam amorph erstarrendes Oel hinterblieb. Sie ist in Alkohol ungemein löslich. Auch ihr salzsaures Salz, auf mehrfache Art dargestellt, krystallisirte bis jetzt nicht. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure leichter löslich; die tiefrothe Lösung färbt die Haut intensiv gelb. Ein durch fractionirte Fällung daraus dargestelltes Platinsalz besass, wie die Analysen zeigten, die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_4, 2HCl, PtCl_4$, so dass wahrscheinlich die amorphe Base die Formel $C_{21}H_{20}N_4$, also die Constitution 2) besitzt und das — bei der vorigen Darstellung erwartete — Benzenyltoluylenamidin vorstellt.

Alle diese Amidine, mit Ausnahme des letzten darauf hin noch untersuchten, liefern bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 100° quantitativ die entsprechenden Thiamide unter Bildung von Rhodanwasserstoff, nach folgender Gleichung:



Benzothiotoluidid, $C_6H_5CS.NHC_7H_7$, bereits von H. Leo [2]) dargestellt, wurde gewonnen aus CS_2 und Benzenyltolylamidin [3]). Schmp. 128—129°. Lange, gelbe Nadeln.

Acetothiotoluidid, $CH_3CS.NHC_7H_7$, krystallisirt aus Alkohol nach Zusatz von Wasser bis zur Trübung in kleinen, weissen meist schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 127.5—128°. Es besitzt wie Formothianilid einen intensiv bitteren Geschmack.

---

[1]) Einfach salzsaures Toluylendiamin scheint seither noch nicht beschrieben worden zu sein. Man erhält es durch Auflösen genannten Diamins in der berechneten Menge Salzsäure und Krystallirenlassen als gewöhnlich schwach bräunlich gefärbte, strahlig krystallinische Masse. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_6(NH_2)_2, HCl$.

[2]) S. Leo, Inauguraldissertation, Bonn 1878.

[3]) Dargestellt nach A. Bernthsen, Annalen 184, 355.

Es wurde sowohl aus Aethenyltolylamidin [1]) und CS_2 [deren Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich einleitet], als auch aus Aethenylditolylamidin [2]) und Schwefelwasserstoffgas dargestellt.

Benzonaphtylthiamid, $C_6H_5.CS.NHC_{10}H_7$. Gelbe, schön glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 147.5°. Wurde weniger leicht in völlig reinem Zustand erhalten, da geringe Mengen einer nadelförmigen, gelben Substanz mitgebildet wurden. Wie die folgenden Thiamide in Natronlauge — wenngleich schwer — löslich, daraus durch HCl wieder niederfallend.

Acetonaphtylthiamid, $CH_3.CS.NHC_{10}H_7$. Tafelförmige, weissgelbe Krystalle, die bei 95.5—96° schmelzen.

Benzamidotolylthiamid, $C_6H_5.CS.NHC_6H_3(CH_3)(NH_2)$. Kleine, undeutliche, blattartige Kryställchen von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 197° [3]).

Wie die folgende Versuch ergeben, tauschen substituirte Thiamide beim Behandeln mit Reductionsmitteln ihren Schwefel — im Gegensatz zu den nicht substituirten Thiamiden [4]) — ziemlich leicht gegen Wasserstoff aus;

aus $R.CS.NHR'$ entstehen so secundäre Amine $R.CH_2 \cdots NH \cdots R$

aus $R.CS.NR'_2$ tertiäre Nitrilbasen $R.CH_2 \cdots N \begin{matrix} \cdots R' \\ \cdots R' \end{matrix}$.

Benzylphenylamin oder Benzylanilin

$$N \left\{ \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \right.$$

entsteht aus Benzothianilid beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Natriumamalgam, neben einer harzartigen Substanz. Es ist eine zunächst flüssige, in einer Kältemischung erstarrende Base vom Schmelzpunkt 33°, welche bereits von M. Fleischer [5]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Anilin dargestellt worden ist. Das salzsaure Salz — weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 197° — liess sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren. Das Platinsalz konnten wir — entgegen der Angabe Fleischer's — aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats in Form gelbrother, concentrisch gruppirter Blättchen gewinnen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich [6]).

---

[1]) Siehe oben.

[2]) Dargestellt nach O. Wallach und G. Fassbender; siehe des letzteren Inauguraldissertation, Bonn 1877.

[3]) Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

[4]) Man vergl. die Versuche von A. Bernthsen, Annal. d. Chemie 184, 298; 192, 48.

[5]) M. Fleischer, Annal. d. Cemie 188, 225.

[6]) Die freie Base wurde nicht analysirt.

Aethylnaphtylamin

$$N\begin{cases} H \\ C_2H_5 \\ C_{10}H_7 \end{cases}$$

wird leicht durch Reduction des Acetonaphtylthiamids $CH_3CSNHC_{10}H_7$ bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Die mit Kali in Freiheit gesetzte, mit Aether ausgeschüttelte rohe Base wurde in das salzsaure Salz, das in Wasser leicht löslich ist und daraus in warzenförmigen, weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 193° etwa krystallisirt, und dieses weiter in das Platinsalz übergeführt. Letzteres stellt kleine, gelbe Prismen dar [1]). Das bromwasserstoffsaure Salz des Aethylnaphtylamins ist schon von Limpricht [2]) aus Naphtylamin und Bromäthyl gewonnen worden; die freie Base hat er hieraus jedoch nicht darstellen können.

Auch Benzodiphenylthiamid $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ tauscht, wenngleich weniger leicht wie die beiden vorher angewandten Thiamide, seinen Schwefel gegen Wasserstoff aus; man erhält so das Benzyldiphenylamin,

$$C\begin{cases} C_7H_7 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

ein tertiäres Amin, das in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 86.5—87° krystallisirt und seither noch nicht dargestellt worden ist. In kaltem Alkohol ist es wenig, in Wasser kaum, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Die weitere Ausdehnung der synthetischen Amidinreaction (z. B. auf Amidophenol, Amidobenzoësäure, Harnstoffe u. s. w.), sowie die Gewinnung anderer Thiamide aus so erhaltenen Amidinen möchte ich mir auch fernerhin vorbehalten.

Bonn, den 31. August 1878.

---

464. C. Seubert: Ueber einige Doppelsalze des zweiwerthigen Iridiums.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]
(Eingegangen am 11. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von reinem Iridium behufs einer Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes, bediente ich mich zur Aufschliessung des Rohmaterials (des „Iridiumoxyds" der Petersburger Münze), der von Bunsen [3]) angegebenen Modification des Wöhler'schen Verfahrens. Die erhaltene Iridiumlösung befreite ich nach den

---

[1]) Nur das Platinsalz wurde der Analyse unterworfen.
[2]) Limpricht, Annal. d. Chemie 99, 117.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 146, S. 274 ff.

von Bunsen[1]) und von Schneider[2]) angewendeten Methoden von den übrigen Platinmetallen.

Bei der Trennung des Iridiums vom Rhodium nach Bunsen's Angabe erhält man Doppelsalze des Iridiums mit saurem Natriumsulfit in Form mehr oder weniger voluminöser, weissgelber Niederschläge.

In einem der zur Ausfällung benutzten Kolben schieden sich weissgelbe, atlasglänzende Schüppchen ab, die sich durch Abschlämmen von einem in grösster Menge entstehenden amorphen Niederschlage annähernd trennen liessen. Die Bildung dieses schuppig-krystallinischen Salzes hat schon Bunsen[3]) beobachtet, aber dasselbe nicht näher untersucht.

Der Niederschlag in einem andern Kolben bestand vorwiegend aus breiten, weissen Nadeln, die theilweise 1 cm Länge und 2 mm Breite erreichten. Dieselben konnten nach dem Trocknen über Schwefelsäure durch Auslesen mit der Loupe von geringen Beimengungen der andern Niederschläge getrennt werden.

Ein drittes Salz schied sich bei längerem Stehen der zum Ausfällen benützten Lösung des sauren Natriumsulfits in Form sternförmig gruppirter, sehr dünner Nadeln an den Wandungen des Glasballons aus. Diese Nadeln waren nur sehr schwach gelblich gefärbt; auf dem Filter bildeten sie ein Haufwerk verfilzter Krystalle.

Der Bildungsweise nach war es höchst wahrscheinlich, dass die weissgelben Salze die den von Litton und Schnedermann, Lang, Birnbaum und Anderen beschriebenen Doppelsalzen des Platinsulfits mit den Alkalisulfiten entsprechenden Iridiumverbindungen darstellten.

Dem entsprachen sowohl die äussern Eigenschaften, als das allgemeine Verhalten der Salze gegen Reagentien.

Zunächst war es nicht möglich, die Salze durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen. In kaltem Wasser lösten sich dieselben in ganz unerheblicher Menge, in heissem etwas reichlicher, doch nicht ohne Zersetzung. Die wässrige Lösung ging trübe durch's Filter und schied beim Erkalten und Einengen über Schwefelsäure amorphe, weisse Flocken und Salzkrusten ab. Versuche mit wässriger schwefliger Säure gaben keine bessern Resultate. Ich musste mich desshalb begnügen, durch Abschlämmen und mechanisches Auslesen die Salze möglichst zu reinigen und von einander zu trennen.

Die Salze reagirten sämmtlich sauer; in Säuren lösten sie sich unter schwacher Gelbfärbung und Entweichen von Schwefeldioxyd. Doch war es nicht möglich, selbst beim Kochen, mit verdünnter Salzsäure die schweflige Säure ganz auszutreiben. Concentrirte Schwefel-

---

[1]) l. c.
[2]) Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums. Dorpat 1868.
[3]) l. c., S. 280.

säure löste unter schwacher Braunfärbung; die Lösung wurde beim Kochen dunkler und nahm schliesslich die schön grüne Farbe des Sesquisulfates an. Die helle Farbe der Auflösung der Salze in verdünnten Säuren ging durch oxydirende Mittel, wie Salpetersäure, Chlor oder freier Sauerstoff, in Grün und dann in Blau über. Alkalien und Chloralkalien fällten aus der sauren Lösung amorphe, weisse Niederschläge, die alles Iridium enthielten, ebenso verhielt sich Silbernitrat. Beim Stehen an der Luft färbten sich der Niederschlag und die darüber stehende, alkalische Flüssigkeit schön blau; die ammoniakalische Lösung ging durch Amethystroth in Blau über. Gegen Alkalien zeigten sich die Salze ungemein widerstandsfähig, eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron zersetzte sie selbst beim Kochen nicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbten sich die Salze unter Entweichen von Schwefeldioxyd dunkler und beim Glühen hinterblieb ein Skelet von schwarzem Iridiummetall und schwefelsaurem Natrium. Königswasser löste von dem metallischen Rückstande nicht eine Spur.

Die Analyse der Verbindungen wurde in der Weise ausgeführt, dass durch Schmelzen mit Soda und Salpeter das Salz zersetzt und die schweflige Säure oxydirt wurde. Aus dem wässrigen Auszuge der Schmelze wurde, nach dem Ansäuern, durch Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt und nach dem Glühen der schwefelsaure Baryt wiederholt mit Salzsäure ausgekocht.

Das blauschwarze Iridiumsesquioxyd wurde durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt. Ein anderer Theil des Salzes wurde sehr gelinde im Wasserstoff geglüht, das entstandene Schwefelnatrium durch Salzsäure vom Iridium getrennt und das Natrium als Chlornatrium gewogen. Die Wasserbestimmungen wurden durch Auffangen des beim Glühen im Luftstrome entweichenden Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohre ausgeführt. Die Substanz wurde hierzu mit trockener Soda und Salpeter gemischt und etwa auftretende Untersalpetersäure durch glühendes, metallisches Kupfer entfernt.

Rahmgelbe Krystallschuppen.

0.5972 Subst. gaben 0.2388 NaCl und 0.1408 Jr.
0.5542 - - 0.1152 H_2O.
1.3650 - - 1.5778 $BaSO_4$.

		Berechnet	Gefunden
Jr [1])	193	23.22 pCt.	23.57 pCt.
$4\,SO_3$	320	38.51 -	39.69 -
6 Na	138	16.61 -	15.72 -
$10\,H_2O$	180	21.66 -	20.79 -
	831	100.00 pCt.	99.77 pCt.

$= Jr\,SO_3 \,.\, 3\,Na_2SO_3 + 10\,H_2O$.

[1]) Jr 192, 744 = 193 gerechnet.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach dem schwefligsauren Platinoxydul-Natron, $PtSO_3 . 3 Na_2SO_3 + x H_2O$, Litton's und Schnedermann's[1]) analog. Die geringe Genauigkeit der Analyse rührt von einer Beimischung der andern Salze her, von der das Salz nicht ganz zu befreien war.

Breite, milchweisse Nadeln.

I) 0.3388 Subst. gaben 0.0304 H_2SO und 0.1420 Na Cl.
0.2694 - - 0.4030 $BaSO_4$ und 0.0624 Jr.

II) Die Verbindung wurde durch Decantiren mit Wasser nochmals gewaschen. Sie zerfiel dabei in ein Haufwerk feiner, milchweisser Nadeln.
0.7058 Subst. gaben 0.1742 Jr und 1.0244 $BaSO_4$.
0.8610 - - 0.3790 Na Cl.

		Berechnet	Gefunden	
H_2	2	— pCt.	— pCt.	— pCt.
Jr	193	24.03 -	23.16 -	24.68 -
6 Na	138	17.19 -	16.48 -	17.30 -
$5 SO_3$	400	49.81 -	51.36 -	49.83 -
$4 H_2O$	72	8.97 -	8.97 -	— -
	805	100.00 pCt.	99.97 pCt.	

$= Jr H_2 (SO_3)_2 + 3 (Na_2SO_3) + 4 H_2O$.

Dieses Salz ist offenbar als ein saures Sulfit des Iridiumoxyduls aufzufassen und seine Zusammensetzung durch obige Formel auszudrücken.

Feine, weisse Nadeln.

0.5670 Subst. gaben 0.7236 $BaSO_4$
0.6180 - - 0.2335 Na Cl und 0.1278 Jr.
0.4025 - - 0.0899 H_2O.

		Berechnet	Gefunden
Jr	193	21.14 pCt.	20.68 pCt.
6 Na	138	15.12 -	14.86 -
$5 SO_3$	400	43.81 -	43.78 -
$10 H_2O$	180	19.71 -	20.87 -
H_2	2	0.22 -	— -
	913	100.00 pCt.	100.19 pCt.

Die Constitution dieses Salzes ist demnach

$$Jr H_2 (SO_3)_2 . 3 (Na_2SO_3) + 10 H_2O,$$

und es unterscheidet sich von vorigem nur durch den Wassergehalt.

Die entsprechende Kaliumverbindung hat Claus sowohl beim Iridium als beim Platin dargestellt. Er liess es zunächst[2]) fraglich,

[1]) Ann. Pharm. 42, S. 316. Die Angaben über den Wassergehalt differiren bei den verschiedenen Beobachtern sehr erheblich.

[2]) Journ. pract. Chem. 42, 359.

ob in dem Iridiumsalze, $JrO.3K_2O.5SO_2 + 5H_2O$, Iridiumoxydul enthalten sei, gibt aber später ausdrücklich an [1]), das saure schwefligsaure Platinoxydulkali verhalte sich, wie die ihm entsprechende Iridiumverbindung, $JrO, 3K_2O.5SO_2 + 5H_2O$.

Unter den Endprodukten der Einwirkung saurer Alkalisulfite auf Iridiumlösungen befinden sich demnach neutrale und saure schwefligsaure Doppelsalze, in denen das zweiwerthige Iridium anzunehmen ist. Nun beobachtet man aber bei der Einwirkung der schwefligsauren Salze auf Iridiumlösungen eine vorübergehende Rothfärbung, die jedenfalls von der Bildung einer Zwischenstufe herrührt.

Um hierüber Näheres zu erfahren, liess ich wässerige schweflige Säure auf reinen Iridiumsalmiak einwirken.

In die auf dem Wasserbade auf etwa 70° C. erhitzte Säure trug ich Iridiumsalmiak im Ueberschusse ein. Derselbe löste sich in beträchtlicher Menge in der Säure zu einer im durchfallenden Lichte rothbraunen, im auffallenden olivenfarbenen Flüssigkeit. Dieselbe wurde von dem ungelösten Salze abfiltrirt und eingedampft. Es entwichen reichliche Mengen Salzsäure, während sich ein moosgrünes, krystallinisches Pulver abschied. Dasselbe wurde herausgenommen und mit verdünntem Weingeist, in dem es ganz unlöslich ist, gewaschen und in Wasser gelöst.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirten bei starker Concentration dunkelgrüne, im durchfallenden Lichte braunrothe Nadeln, die an der Luft sehr rasch zu grünem Pulver verwitterten. Die Verbindung erwies sich als das schon von Claus beschriebene Iridiumammoniumsesquichlorid, $Jr_2Cl_6.6NH_4Cl + 3H_2O$.

In dem Maasse, als die Abscheidung dieses Salzes aus der sauren Flüssigkeit erfolgt, wird dieselbe heller und reiner roth. Bei starker Abkühlung erhält man aus der sehr concentrirten Lösung schön orangerothe, glänzende Krystalle, die ungemein leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind. Sie reagiren stark sauer; ihre Lösung macht aus Alkalicarbonaten die Kohlensäure frei und man erhält Krystalle rother, sehr unbeständiger Salze, die wie die Säure deutlich süss schmecken. Ihre Lösungen verlieren schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig ihre Krystallisationsfähigkeit. Die wässrige Lösung scheidet dann auf Zusatz von Weingeist ein schweres, dunkel rothes Oel ab, das beim Behandeln mit absolutem Alkohol zu einer ziegelrothen Masse erstarrt. Dies tritt sowohl beim Kalium- als beim Ammoniumsalze ein; die nähere Untersuchung dieser Produkte war mir noch nicht möglich.

Die Analyse der rothen, sauren Verbindung ergab:

0.5515 Subst. gaben 0.1880 Jr.

0.7617 - - 0.2574 Jr.; 1.1449 AgCl und 0.3264 $BaSO_4$.

[1]) Ann. Pharm. 107, S. 137; J. B. 1858, S. 212.

		Berechnet	Gefunden	
Jr	193	34.46 pCt.	34.09 pCt.	33.80 pCt.
6 Cl	213	38.04 -		37.16 -
4 (NH_4)	72	12.85 -		
SO_3	80	14.29 -		14.71 -
H_2	2	0.36 -		
	560	100.00 pCt.		

Das in rhombischen Tafeln krystallisirende Ammoniumsalz ergab:

0.6292 Subst. gaben bei 100° C = 0.0808 H_2O.
1.0464 - - - = 0.1354 -

0.9483 trockn. Subst. gaben 0.3716 Jr.; 1.1184 AgCl und 0.4580 $BaSO_4$.
0.4362 - - - 0.1713 Jr.

Trocknes Salz:

		Berechnet	Gefunden	
Jr	193	39.63 pCt.	39.19 pCt.	39.27 pCt.
4 Cl	142	29.16 -	29.16 -	
4 NH_4	72	14.78 -		
SO_3	80	16.43 -	16.58 -	
	487	100.00 pCt.		

Wasserhaltiges Salz:

		Berechnet	Gefunden	
Jr	193	34.52 pCt.	34.12 pCt.	34.20 pCt.
4 Cl	142	25.40 -	25.40 -	
4 NH_4	72	12.88 -		
SO_3	80	14.32 -	14.44 -	
4 H_2O	72	12.88 -	12.84 -	12.94 -
	559	100.00 pCt.		

Das Kaliumsalz wurde in kleinen Krystallplättchen, die zu schön rothen, runden Warzen vereinigt waren, erhalten.

Ihre Analyse ergab:

0.7040 Subst. gaben 0.0886 H_2O.
0.6066 - - 0.1953 Jr und 0.1664 K Cl.

		Berechnet	Gefunden
Jr	193	32.12 pCt.	32.22 pCt.
K_2	78	12.98 -	13.07 -
2 (NH_4)	36	5.99 -	
SO_3	80	13.31 -	
4 Cl	142	23.62	
4 H_2O	72	11.98 -	12.59 -
	601	100.00 pCt.	

Nach diesen Analysen und den daraus abzuleitenden Formeln müssen diese Salze als Molekularadditionen des in freiem Zustande

nicht bekannten Iridiumchlorürs, $JrCl_2$, und der schwefligen Säure oder ihrer Salze betrachtet werden. Dafür spricht auch die ausserordentliche Unbeständigkeit der Verbindungen.

Es wäre demnach die rothe Säure aufzufassen als $JrCl_2 . SO_3H_2 + 4 NH_2Cl$; das Ammonsalz als $JrCl_2 . SO_3 (NH_4)_2 + 2 NH_4Cl + 4 H_2O$; das Kalisalz als $JrCl_2 . SO_3K_2 + 2 NH_4Cl + 4 H_2O$.

Schon Claus hat die Bildung von Iridiumchlorür bei der Einwirkung saurer Sulfite auf Iridiumsesquichlorüre bemerkt. Er beschreibt das aus saurem Kaliumsulfit und Kaliumiridiumsesquichlorür erhaltene mennigrothe Salz als $Cl_2Jr_2(SO_3)_4K_4 + 4 KCl + 12 H_2O$ oder auch als $4 (KCl) JrCl_2 + 2 (K_2O . SO_2) JrO . 2 SO_2 + 12 H_2O$ und nimmt darin $JrCl_2$ und $JrO . SO_2$ an.

Die endgültige Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung dieser Salze verspricht interessante Aufschlüsse über die Constitution complicirter Molekeln [1]).

---

465. C. Seubert: Ueber das Atomgewicht des Iridiums [2]).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]

(Eingegangen am 11. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterstützt von reichem Materiale an „Iridiumoxyd" habe ich es unternommen, das Atomgewicht des Iridiums, welches aus einem einzigen Versuche von Berzelius [3]) 1829 berechnet worden war, neu zu bestimmen. Durch Reinigung meines rohen „Iridiumoxyds" nach den Angaben Bunsen's [4]) und v. Schneider's [5]) gelang es mir, etwa 150 g reines Iridium darzustellen.

Bei der grossen Indifferenz des metallischen Iridiums gegen Reagentien war die Ermittelung des Atomgewichts durch Synthese ausgeschlossen. Zur Ausführung der „Analyse" aber schienen namentlich zwei Salze durch ihre Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit geeignet. Es sind dies das Iridiumammoniumchlorid und das Iridiumkaliumchlorid. Beide Salze sind den entsprechenden Platinverbindungen isomorph; sie krystallisiren in regulären Octaëdern.

Für die Wahl des Kaliumsalzes sprach besonders noch der Umstand, dass Berzelius sich bei einer Atomgewichtsbestimmung des Iridiums dessen bedient hatte, somit eine genaue Wiederholung seines Versuches möglich war.

---

[1]) Die Untersuchung dieser Salze wird, im Anschlusse an Birnbaum's frühere Arbeiten, im Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe fortgesetzt.

[2]) Inaugural-Dissertation. Tübingen 1878.

[3]) Pogg. Ann. 13, S. 468 und ff.

[4]) Ueber das Rhodium. Ann. Chem. Pharm. 146, S. 274 ff.

[5]) Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums. Dorpat 1868.

Zur Darstellung der beiden Salze schloss ich 75 g reines Iridium, mit 240 g trockenen, reinen Chlornatriums innig gemengt, in dem von Bunsen [1]) beschriebenen Apparate in einer Operation auf. Die Aufschliessung war sehr vollständig; der Kolbeninhalt war von grauer Farbe, stark zusammengesintert und löste sich unter starker Erwärmung in Wasser mit tief schwarzbrauner Farbe. Schon auf dem Filter schieden sich schwarze, nadelförmige Krystalle von Iridiumnatriumchlorid ab; im Filtrate krystallisirten sie bis zu 2 cm Länge aus. Sie waren stark glänzend und tiefschwarz mit eigenthümlich bräunlichem, metallischem Reflex. Der Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisiren, misslang; bei höchster Concentration und starker Abkühlung der Lösung waren keine Krystalle zu erhalten. In Weingeist löste die Verbindung sich leicht unter theilweiser Reduction zu Iridiumnatriumsesquichlorid.

Die Formel des schwarzen Natriumiridiumchlorids ist $Jr\,Na_2\,Cl_6 + 6\,H_2O$. Durch die Lösung dieses Salzes wurde ein langsamer Chlorstrom bis zur völligen Sättigung geleitet und sodann die eine Hälfte mit reinem gepulvertem Chlorkalium, die andere mit reinem Chlorammonium geschüttelt.

Die Doppelsalze fielen als dunkel kirschrothe, krystallinische Pulver aus. Sie wurden durch Decantiren mit Wasser gewaschen und auf mit Glaswolle verstopften Trichtern gesammelt. Das weitere Auswaschen geschah mit Salmiak- resp. Chlorkaliumlösung.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei in die Salzlösung zur Oxydation etwa gebildeter niederer Chlorstufen jedesmal Chlorgas eingeleitet wurde, wurden die Salze rein erhalten. Sie wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Beide waren glänzend schwarz und das Licht lebhaft brechend. Die Krystalle des Kaliumsalzes waren doppelt so gross als die des Ammoniumsalzes, das Pulver beider von carminrother Farbe. Das Kaliumsalz wog 29 g, das Ammoniumsalz 26 g.

Ich hatte, um Fehlerquellen möglichst zu vermeiden, grosse Sorgfalt auf die Auswahl der Geräthe und Reagentien verwendet. Das destillirte Wasser befreite ich durch Destillation mit alkalischer Chamäleonlösung von Ammonsalzen und organischen Beimengungen. Es verdampfte in einer Platinschale ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Als Filter benutzte ich sehr dichtes, schwedisches Filtrirpapier; die Aschenbestimmung ergab von 15 Filtern 0.0114 Asche oder 0.0008 für jedes Filter.

Als Wage benutzte ich eine Staudinger'sche Wage, die $\frac{1}{10}$ mg noch sicher anzeigte; der Gewichtsatz war von Westphal in Celle,

[1]) l. c., S. 274 ff.

völlig neu und von mir genau controlirt. Wage und Gewichte wurden während der ganzen Dauer der Untersuchung von mir allein und ausschliesslich für diese gebraucht.

Das Iridiumammoniumchlorid, welches sich als wasserfrei erwies, wurde im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome geglüht, bis das Iridium in weissen, netzartig zusammenhängenden Blättchen zurückblieb. Aus dem Gewichtsverlust wurde Jr und $(NH_4)_3 Cl_6$ berechnet. Es wurden sieben Bestimmungen ausgeführt.

Wiederholte Versuche, das Chlor und Chlorammonium durch Auffangen der Salzsäure in U-förmigen, mit Wasser und Ammoniak gefüllten Röhren, und Chlorbestimmung in der mit dem sublimirten Salmiak vereinigten Flüssigkeit zu ermitteln, gaben zu wenig constante Zahlen, um sie bei der Berechnung verwerthen zu können. Der Grund mag darin liegen, dass die angewandten Kautschukstöpsel Salzsäure absorbirten, die durch Abwaschen nicht völlig zu entfernen war. Die Resultate fielen daher alle zu niedrig aus.

Bei dem krystallisirten Kaliumiridiumchlorid machte ich zunächst die unangenehme Entdeckung, dass es nicht vollkommen wasserfrei war. Schon Berzelius erkannte die Anwesenheit von „Verknisterungswasser" in den Doppelsalzen der Chlorverbindungen der Platinmetalle mit den Chloralkalien, auch Bunsen machte darauf aufmerksam.

Stas [1]) machte bei Gelegenheit der Darstellung reinen Chlorkaliums aus Kaliumplatinchlorid den Versuch einer Atomgewichtsbestimmung des Platins aus diesem Salze und dabei die unliebsame Entdeckung, dass dasselbe „selbst als staubförmiges, krystallinisches Pulver" Wasser zurückhielt, das auch durch Erhitzen auf 200° C. nicht zu entfernen war. Stas gab in Folge dessen die Atomgewichtsbestimmung des Platins auf.

Ich trocknete das Kaliumiridiumchlorid, nachdem ich die Krystalle fein zerrieben hatte, durch gelindes Glühen in einem Strome von trocknem Chlorgas. Das getrocknete Salz wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt, der Gewichtsverlust ermittelt, das Chlorkalium durch heisses Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Iridium nach nochmaligem Glühen im Wasserstoffstrome gewogen. Die Chlorkaliumlösung wurde eingedampft und zur Entfernung des Verknisterungswassers der Rückstand erhitzt.

Die Zersetzung des Kaliumiridiumchlorids im Wasserstoffstrome erfordert einige Vorsicht. Der Gewichtsverlust wird meist erst bei mehrmaliger Glühung constant, wenigstens wenn man, wie ich es that, die Substanz im Schiffchen in einer Röhre glüht. Sodann darf die Hitze nicht zu hoch sein, da sonst leicht Chlorkalium verloren

[1]) l. c., S. 265.

wird, während andererseits bei zu gelindem Erhitzen das Iridium so fein zertheilt erhalten wird, dass es, namentlich beim Auswaschen, durch die dichtesten Filter dringt. Ich habe eben beginnende Rothgluth als die zweckmässigste Temperatur befunden. Ferner thut man gut, den Wasserstoff in der Röhre durch luftfreie Kohlensäure zu verdrängen, bevor man das Schiffchen herausnimmt. Das feinzertheilte Metall wirkt nämlich so kräftig als „Iridiumschwamm", dass sich der Inhalt des Schiffchens und das Innere der Röhre bei Zutritt der Luft sofort mit grossen Wassertropfen beschlagen.

Den Wassergehalt des Kaliumsalzes fand ich im Maximum zu 0.038 pCt., die kleinern Krystalle enthielten theilweise gar kein Wasser.

Ich ermittelte in 8 Portionen des Kalisalzes den Glühverlust im Wasserstoffgase, den Iridiumgehalt und die Menge des Chlorkaliums.

Nachstehend gebe ich die bei der Analyse beider Salze gefundenen Zahlen.

I. Ammoniumiridiumchlorid.

1) 2.9088 g Substanz verloren beim Glühen im Wasserstoff 1.6364 g Chlor und Chlorammonium und hinterliessen 1.2724 g Iridium.

2)	1.3164	Substanz	verloren	0.7409	und	liessen	0.5755 Jr.
3)	1.7122	-	-	0.9632	-	-	0.7490 -
4)	1.2657	-	-	0.7121	-	-	0.5536 -
5)	1.3676	-	-	0.6667	-	-	0.5980 -
6)	2.6496	-	-	1.4907	-	-	1.1586 -
7)	2.8576	-	-	1.6087	-	-	1.2489 -

Es wurden demnach gefunden

in Versuch Nr.	1)	43.742 pCt. Jr,	56.258 pCt. Verlust.		
- -	2)	43.725 -	-	56.275 -	-
- -	3)	43.745 -	-	56.255 -	-
- -	4)	43.739 -	-	56.261 -	-
- -	5)	43.726 -	-	56.274 -	-
- -	6)	43.739 -	-	56.261 -	-
- -	7)	43.705 -	-	56.295 -	-
also im Mittel		43.732 pCt. Jr,	56.268 pCt. Verlust.		

II. Kaliumiridiumchlorid.

1) 1.6316 g Substanz gaben 0.4779 Verlust im Wasserstoffstrome, entspr. dem an Iridium gebundenen Chlor; 0.6507 Jr und 0.5030 Chlorkalium, zusammen 1.6316 g.

2) 2.2544 g Substanz gaben 0.6600 Verlust, 0.8993 Jr und 0.6953 KCl, zus. 2.2546 g.

3) 2.1290 g Substanz gaben 0.6238 Verlust, 0.8488 Jr und 0.6560 KCl, zus. 2.1286 g.

4) 1.8632 g Substanz gaben 0.5457 Verlust, 0.7430 Jr und 0.5745 KCl, zus. 1.8632 g.

5) 2.6898 g Substanz gaben 0.7878 Verlust, 1.0726 Jr und 0.8291 KCl, zus. 2.6895 g.

6) 2.3719 g Substanz gaben 0.6952 Verlust, 0.9459 Jr und 0.7308 KCl, zus. 2.3719 g.

7) 2.6092 g Substanz gaben 0.7641 Verlust, 1.0406 Jr und 0.8040 KCl, zus. 2.6087 g.

8) 2.5249 g Substanz gaben 0.7395 Verlust, 1.0070 Jr und 0.7775 KCl, zus. 2.5240 g.

Setzt man den Gewichtsverlust, den das Salz beim Glühen im Wasserstoffstrome erleidet als 4 Cl in Rechnung, so stellt sich die procentische Zusammensetzung des Salzes folgendermassen dar:

	Iridium.	Chlor (an Jr geb.).	Chlorkalium.	Summe.
Anal. 1	39.881 pCt.	29.290 pCt.	30.829 pCt.	100.000 pCt.
- 2	39.890 -	29.277 -	30.842 -	100.009 -
- 3	39.868 -	29.300 -	30.813 -	99.981 -
- 4	39.876 -	29.289 -	30.835 -	100.000 -
- 5	39 877 -	29.287 -	30.825 -	99.989 -
- 6	39.879 -	29.310 -	30.811 -	100.000 -
- 7	39.882 -	29.285 -	30.814 -	99.981 -
- 8	39.883 -	29.288 -	30.792 -	99.963 -
im Mittel	30.880 pCt.	29.291 pCt.	30.820 pCt.	99.991 pCt.

Nimmt man mit Stas an: Sauerstoff . = 16.000
Chlor . . . . = 35.457
Stickstoff . = 14.044
Kalium . . . = 39.137
Wasserstoff = 0.9975,

so berechnet sich aus dem Glühverlust und dem Iridiumgehalte des Iridiumsalmiaks das Atomgewicht des Iridiums nach dem Ansatze:

$$56.268 : 43.732 = \begin{cases} (NH_4)_2Cl_6 : Jr \\ 248.810 : x \end{cases} = 193.377.$$

Aus dem Chlorverlust des Kaliumiridiumchlorids und dem Salze selbst:

$$29.291 : 100.000 = \begin{cases} 4\,Cl : K_2JrCl_6 \\ 141.828 : x \end{cases} = 484.203$$
$$- K_2Cl_6 = 291.016$$
$$193.187.$$

Aus dem Chlorkalium und dem Kaliumiridiumchlorid:

$$30.820 : 100.000 = \begin{cases} 2\,KCl : JrK_2Cl_6 \\ 149.188 : x \end{cases} = 484.062$$
$$- 291.016$$
$$193.046.$$

Aus dem Chlorkalium und Iridium:

$$30.820 : 39.880 = 149.188 : x = 193.044.$$

Aus dem Chlorverlust und dem Iridium:

$$29.291 : 39.880 = 141.828 : x = 193.100.$$

Das Mittel aus den acht Bestimmungen des Kalisalzes ist demnach

193.094

und das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen:

193.220

oder, wenn man, wie dies meist geschieht, H = 1 setzt:

192.744.

Nach dem Berzelius'schen Atomgewichte (= 196—198) betrüge der Iridiumgehalt des Kaliumiridiumchlorids 40.51 pCt. statt 39.98 pCt., eine Differenz, die unmöglich auf Beobachtungsfehlern beruhen kann, sondern in der Unreinheit des Berzelius'schen Materials sowie in dem oben erwähnten Verhalten des Kaliumiridiumchlorids bei der Reduction im Wasserstoff ihren Grund haben dürfte, indem Berzelius nur den Gewichtsverlust, nicht aber den Iridium- oder Chlorkaliumgehalt seines Salzes bestimmte, und ausdrücklich angibt, sein Iridium habe Osmium enthalten [1]).

---

466. J. Landauer: Zur Kenntniss der Absorptionsspectra.

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

I. Das Safranin.

Als Beitrag zur Beurtheilung der Frage, ob jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum habe [2]) oder ob dieser Satz in Bezug auf Absorptionsspectra nur unter grossen Einschränkungen giltig sei [3]), theile ich im Folgenden aus einer noch nicht abgeschlossenen Reihe von Versuchen die Beobachtungen über das spectralanalytische Verhalten des Safranins mit.

Die Salze des Safranins [4]) zeigen bekanntlich die merkwürdige Reaction, dass die rothe Farbe ihrer Lösung auf Zusatz von concentrirten Säuren, besonders von Schwefelsäure, in violett, indigoblau, blaugrün und zuletzt in smaragdgrün übergeht. In umgekehrter Reihenfolge tritt der Farbenwechsel auf, wenn Safranin in starken Säuren gelöst und der Flüssigkeit allmählich Wasser zugefügt wird.

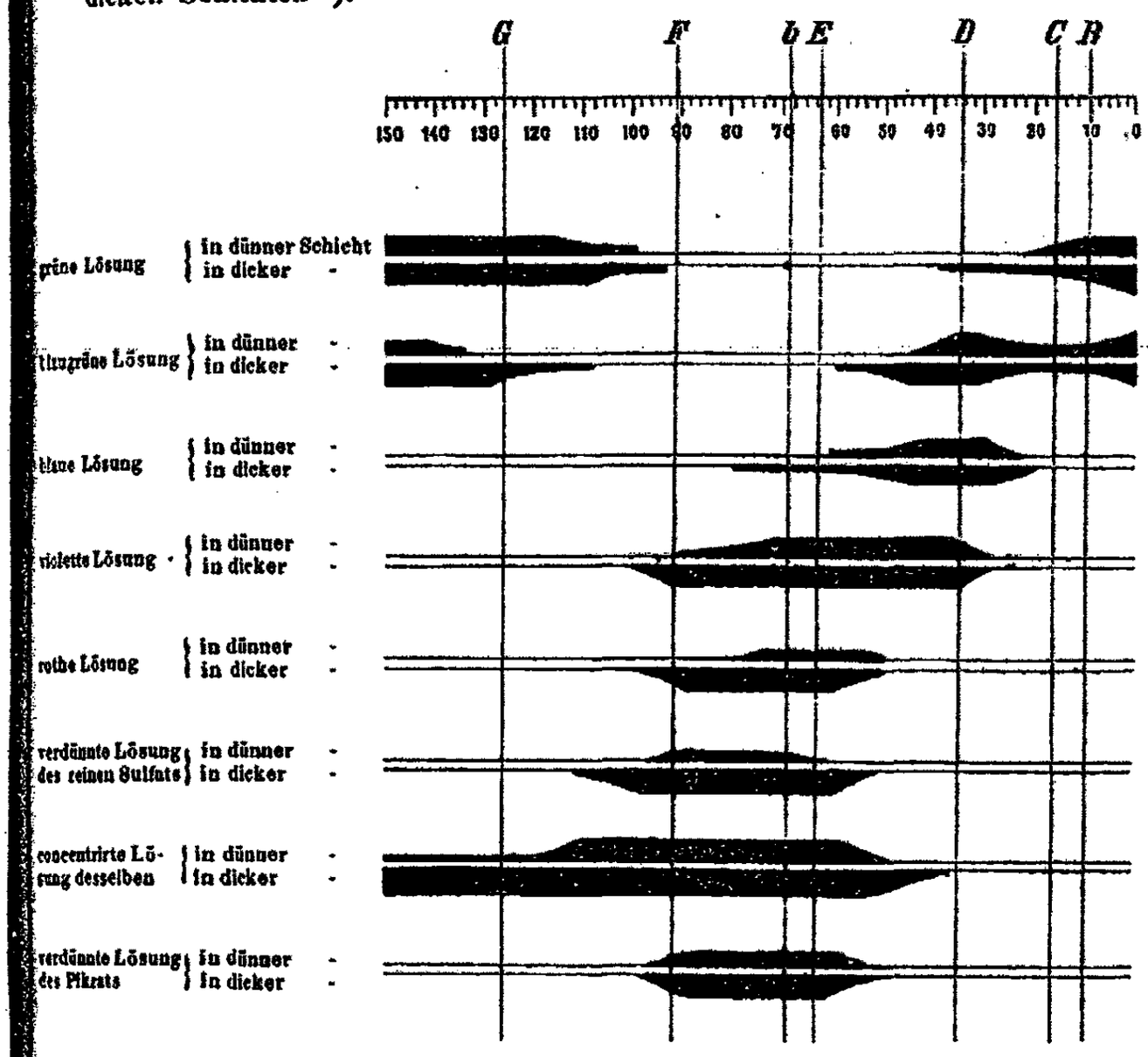
Bei der spectroskopischen Betrachtung dieser Lösungen stellte sich heraus, dass jeder der erwähnten Farben ein eigenes Spectrum zukommt. Die grüne Lösung löscht die violetten, blauen und rothen Strahlen aus, die blaugrüne verhält sich ebenso bis auf die Nichtabsorption eines Theiles der rothen Strahlen; die blaue Lösung

---

[1]) l. c., S. 469.
[2]) Moser, Pogg. Ann. 160, 177; diese Berichte XI, 1416.
[3]) Vogel, diese Berichte XI, 1369 und 1562.
[4]) Hofmann und Geyger, diese Berichte V, 531.

nimmt nur gelbes Licht hinweg und je mehr die Farbe durch Wasserzusatz ins Violette und Rothe umschlägt, geht die Absorption auf den grünen Theil des Spectrums über.

Die untenstehende Abbildung zeigt diese Spectra in verschieden dicken Schichten [1]).



Diese auffallende, mit dem Farbenwechsel der Lösungen einhergehende Veränderung des Spectrums liess es wünschenswerth erscheinen, die Ursache der „Wandlungen" festzustellen. Bei der Schwierigkeit, die einzelnen Produkte zu isoliren und der Analyse zugänglich zu machen, konnte nur aus dem äusseren Verhalten der Lösungen eine Erklärung gewonnen werden. Aus diesem Verhalten scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass von den nahe liegenden Ursachen, Entstehung verschieden saurer Salze oder verschiedener Hydrate, das letzte Moment massgebend ist. Der Farbenwechsel

[1]) Um Lösungen schnell in verschieden dicken Schichten beobachten zu können, empfiehlt sich die Benutzung des von Bunsen für Flammenreactionen angegebenen hohlen Prismas für Indigolösung, das man horizontal oder vertical in einen Halter spannt.

entsteht nämlich auch bei dem Eindampfen der Lösungen und wird dann durch Zusatz von Wasser wieder in umgekehrter Reihenfolge hervorgerufen. Besonders charakteristisch verhält sich das Sulfat; Fliesspapier, das mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes getränkt und durch Erwärmen bis zur Grünfärbung getrocknet ist, zieht, an der Luft liegend, schnell Feuchtigkeit an und wird blau und auf Zusatz eines Tropfen Wassers roth. Benetzt man das bis zur Grünfärbung getrocknete Papier direct mit einem Tropfen Wasser, so tritt sofort ein rother mit einem tiefblauen Ring umsäumter Fleck hervor. Aus dieser sprungweisen Entstehung der Farben darf weiter geschlossen werden, dass drei Hydrate (eventuell ein wasserfreies Salz und zwei Hydrate) bestehen und dass die ferner beobachtete blaugrüne und violette Färbung aus Gemischen von zwei anderen Modificationen herrührt.

Die Annahme von verschiedenen Hydraten im Gegensatz zu verschieden sauren Salzen wird noch durch die grosse Menge Säure bestätigt, welche erforderlich ist, die Wirkung eines geringen Wasserzusatzes zu paralysiren.

Die Safraninsalze zeigen mithin in erhöhtem Maasse die bei Kobaltverbindungen, namentlich bei dem Kobaltchlorür beobachteten Erscheinungen.

Wenn das Absorptionsspectrum für die Natur einer Verbindung völlig charakteristisch sein soll, so muss es auffallen, dass eine so geringe Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wie sie in der Bindung von Hydratwasser besteht, eine so wesentliche Veränderung der optischen Eigenschaften hervorbringt. Es ist dies um so bemerkenswerther als eigentliche Derivate von färbenden Basen oder Säuren keinerlei Verschiedenheiten zu zeigen pflegen. Auch die rothgefärbten Lösungen der Safraninsalze zeigten vor dem Spectroskop weder unter sich noch beim Vergleich mit der freien Base irgend welchen Unterschied. Von den untersuchten Salzen: dem Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat, Oxalat, Tartarat und Pikrat bietet das letztere einiges Interesse, weil bei demselben der bisher nicht näher untersuchte Fall einer Verbindung zwischen färbender Säure und färbender Base zur Beobachtung kam [1]). Das Pikrat, welches trotz seiner Schwerlöslichkeit heissem Wasser eine zur spectroskopischen Betrachtung genügende Färbung verleiht, bot daher nicht die bisher bei Farbge-

[1]) Das Methylrosanilinpikrat, dessen Spectrum Hr. Vogel beschrieben hat, kann hier nicht in Betracht kommen, weil die grüne Farbe der Lösung an und für sich eine Auslöschung der violetten und blauen Strahlen erwarten lässt und diese Absorption auch bei dem gleichzeitig untersuchten und analog zusammengesetzten Jodgrün angetroffen ist. — Noch weniger können die von Melde (Vogel Handbuch p. 212) untersuchten Körper hier in Frage kommen, weil bei diesen voraussichtlich eine chemische Zersetzung stattgefunden hat.

mischen (in denen allerdings die Bestandtheile ohne chemische Wirkung auf einander waren) gemachte Wahrnehmung, dass die Spectra der Componenten zum Vorschein kommen.

Um die spectroskopische Unerkennbarkeit der an eine färbende Base gebundenen Pikrinsäure durch ein anderes Beispiel zu bestätigen, wurde das Pikrat des Rosanilins dargestellt und untersucht. Dasselbe gleicht in seinem Aeussern dem Fuchsin, ist aber in Wasser schwer löslich. Die leicht zu erhaltene Lösung in Alkohol erwies sich vor dem Spectroskop identisch mit alkoholischer Fuchsinlösung und zeigte im violetten und blauen Theil des Spectrums keine, die Pikrinsäure andeutende Absorption [1]).

Fasst man die durch diese Beobachtungen gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen zusammen, welche wir der unermüdlichen Thätigkeit des Hrn. Vogel verdanken, insbesondere mit der Wahrnehmung, dass vollkommen verschiedene Körper oft das gleiche Spectrum haben, so wird man nicht nur mit Hrn. Vogel Einschränkungen für die Giltigkeit des Satzes, dass jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum habe, verlangen können, sondern annehmen dürfen, dass die Absorptionsspectra nur in so weit über die Bestandtheile einer Verbindung Aufschluss geben, als überhaupt die Farbe eines Körpers für seine chemische Zusammensetzung charakteristisch ist, wobei zur genauen Feststellung der Farben das Spectroskop die Dienste leistet, welche das Mikroskop für die Fesstellung der Formen so werthvoll machen.

Braunschweig, October 1878.

---

467. C. Hensgen: Einwirkung von trockener, gasförmiger Salzsäure auf Sulfate.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums Carlsruhe.]

(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf die wasserhaltigen krystallisirten Sulfate wird meist nur an der Oberfläche oder bis zu einer gewissen Tiefe eine Veränderung hervorgebracht, da die darunter liegenden Schichten von den entstehenden Zersetzungsprodukten umhüllt und auf diese Weise vor weiterer direkter Einwirkung geschützt werden.

Derartige Fälle treten hauptsächlich da ein, wo das Krystallwasser nicht hinreicht, beim Schmelzen die Krystalle selbst vollkommen lösen zu können. Ich habe es daher für zweckentsprechend gefunden

---

[1]) Ueber die Verbindung anderer färbender Säuren und Basen untereinander sind Versuche im Gange, deren Ergebnisse später mitgetheilt werden.

unter solchen Umständen mit einer concentrirten Lösung der Salze zu arbeiten, und zwar benutze ich, um die Dauer des Einleitens von Salzsäure bis zur vollständigen Absorption möglichst abkürzen zu können, als Lösungsmittel gleich die in den Laboratorien gebräuchliche reine concentrirte Salzsäure. Hierdurch ist man gesichert, dass, wenn eine Veränderung des Sulfats eintritt, diese durch die ganze Masse dasselbe vor sich geht, und dass z. B. ausfallende Produkte sich nicht mit noch unzersetztem Sulfat gemischt vorfinden. Gewöhnlich tritt eine derartige Ausscheidung erst nach längerem Einleiten von Salzsäure, dann aber meist sehr energisch ein.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

a) Wasserfreies Salz $FeSO_4$. Im Gegensatz zu der äusserst leichten Zersetzbarkeit des wasserfreien Kupfersulfats beobachtete schon Kane,[1]) dass das wasserfreie Eisensalz bei gewöhnlicher Temperatur sich indifferent gegen Salzsäuregas verhielt.

Ich habe die von ihm im Kugelrohr angestellten Versuche wiederholt und weiter ausgedehnt.

Das Sulfat verändert weder seine Farbe, noch tritt eine, sonst für derartige Zersetzungserscheinungen so charakteristische Temperaturveränderung ein, nach zweistündigem Durchleiten von Salzsäure und Verdrängen der letzten Reste derselben durch trockene Luft, zeigte das weisse Pulver noch unverändert die alten Eigenschaften.

Anders verhält es sich bei gleichzeitiger Wärmezufuhr. Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom tritt eine Zersetzung ein, das Sulfat färbt sich gelb und scheidet an den kälteren Theilen des Rohres einen braunen Anflug ab. Die Thatsache jedoch, dass die Temperatur so hoch gesteigert werden muss, dass das Sulfat für sich schon eine Zersetzung erleidet, lässt hier die Wirkung der Salzssäure nur als eine secundäre erscheinen. Unter dem Einfluss der Temperatur tritt die gewöhnliche Zersetzung ein:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Die letzteren beiden Produkte werden durch den Salzsäurestrom entfernt und das Eisenoxyd kann dann von neuen Mengen-Salzsäure leicht in Chlorid übergeführt werden. Der zu Ende des Versuchs in der Kugel und den Schenkeln vorhandene braune Körper besteht aus reinem wasserfreien Chlorid.

b) Siebenfach gewässertes Salz, $FeSO_4 . 7H_2O$. Leitet man in eine concentrirte Lösung desselben Salzsäuregas, so findet eine sehr starke Absorption statt, die von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet ist. Je nachdem man die Gasentwickelung be-

[1]) Ann. d. Pharm. 19, 1.

schleunigt, lässt sich die Temperatur des Kolbeninhaltes bis auf 80° C. steigern. Nach vollständiger Sättigung mit Gas scheidet sich ziemlich schnell eine bedeutende Quantität eines aus feinen hellgrünen Nadeln bestehenden Salzes aus. Durch schnelles Auswaschen mit vollständig concentrirter Salzsäure, wobei allerdings ein grosser Theil in Lösung geht, lassen sich die Krystalle annähernd rein erhalten, wenn auch eine geringe, unter dem Einfluss der Luft ziemlich schnell stattfindende Oxydation kaum zu vermeiden ist. Dieser Uebelstand tritt noch mehr hervor, wenn man versucht, die über den Krystallen ursprünglich sich befindende Mutterlauge unter der Glasglocke über Schwefelsäure weiter zu concentriren.

Um den Zutritt der so störend wirkenden Luft möglichst zu vermeiden, habe ich einen combinirten Apparat benutzt, der es mir gestattete, sowohl Salzsäure einzuleiten, und so die Luft zu verdrängen, als auch die zum Concentriren nöthige Schwefelsäure ohne besonderes Oeffnen beliebig erneuern zu können. Auf die Beschreibung dieses Apparates werde ich an anderer Stelle ausführlich zurückkommen.

Auf diese Weise erhält man auch in der Mutterlauge noch eine grosse Menge der bereits erwähnten nadelförmigen Krystalle, später jedoch, wenn die Concentration mehr fortgeschritten ist, zeigen sich gleichzeitig wohl ausgebildete Tafeln eines anderen Salzes, welches Kane bei seiner Untersuchung auch bemerkte. Letztere besitzen grosse Aehnlichkeit mit dem Eisenvitriol, sind aber durch ihre lebhaftere grüne Färbung, sowie ihre grössere Härte und Beständigkeit an der Luft wesentlich davon unterschieden. Die Analysen beider Salze gaben folgende Resultate.

a) hellgrüne Nadeln:

0.6662 g gaben 0.9281 Ag Cl = 0.2296 Cl = 34.46 pCt.
0.6662 - - 0.4087 Fe_2O_3 = 0.2861 Fe = 42.94 -
1.2235 - verloren bei 200° = 0.2743 g = 22.419 -

	Gefunden	Ber. für $Fe_2Cl_6 . 2H_2O$
Cl	34.46	34.56
Fe	42.94	43.21
H_2O	22.419	22.22
	99.819	99.99

b) tafelförmige Krystalle:

1.2044 g gaben 0.3524 g Fe_2O_3 = 0.2467 Fe = 20.48 pCt.
1.2044 - - 1.0669 - $BaSO_4$ = 0.4396 SO_4 = 36.49 -

drei Wasserbestimmungen ergaben Verluste bei 240° von 40.88; 42.05 und 41.76 pCt. im Mittel 41.56 pCt. Das vom Eisenvitriol durch obige Eigenschaften unterschiedene sechsfach gewässerte Salz stimmt in seiner Procentzusammensetzung mit den gefundenen Zahlen so, dass dessen Identität wohl ausser Zweifel steht.

	Gefunden	verlangt $FeSO_4 . 6H_2O$
Fe	20.48	21.536
SO_4	36.49	36.921
H_2O	41.56	41.53
	98.51	99.989.

Kane giebt an,[1]) dass er bei der Einwirkung von Salzsäure auf Eisenvitriol keine Chlorverbindung erhalten habe, es erklärt sich dies wohl leicht aus der von ihm befolgten Methode, da der Ausgang des Processes wesentlich von dem Gehalt der Lösung an Salzsäure abhängig ist. Kane löste einfach den Vitriol in Salzsäure und concentrirte diese Lösung, arbeitete also mit einer, durch das Krystallwasser des Vitriols nicht unwesentlich verdünnten Säure. Benutzt man statt einer concentrirten Lösung die Krystalle des Eisenvitriols selbst, so schmelzen dieselben theilweise in ihrem Krystallwasser, scheiden jedoch gleichzeitig ein fast weisses Pulver ab, das der Einwirkung der Salzsäure vollkommen wiedersteht, dasselbe lässt sich schwer von der stark sauren, anhaftenden Mutterlauge trennen, doch genügten die Resultate angestellter Analysen, um constatiren zu können, dass hier nur wasserfreies Sulfat ausgeschieden war. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass von der Salzsäure das Krystallwasser herausgenommen wird und dieses nicht ausreicht um die ganze Krystallmasse lösen zu können, so dass ein Theil davon wasserfrei ausfällt. Die Schwefelsäurebestimmung ergab in 0.6214 g 0.9490 $BaSO_4$ = 0.391 SO_4 = 63.88 pCt. Eisenoxyd = 0.282 g = 0.219 Fe = 35.24 pCt. im Salze $FeSO_4$ ist das Procentverhältniss Fe : SO_4 = 36.84 : 63.15.

Ueber das Verhalten der Salzsäure zu dem Nickel und Cobaltsulfat werde ich nächstens berichten.

---

468. C. Henagen: Einwirkung von Salzsäure auf einige Doppelsalze der Schwefelsäure.

V. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Doppelsalze der Schwefelsäure lassen sich in Bezug auf ihr Verhalten zur gasförmigen Chlorwasserstoffsäure eintheilen in:

1) solche Salze, in denen jedes der sie enthaltenen Sulfate an und für sich schon eine Zersetzung durch Salzsäure erleidet;

2) in Salze, von denen nur das eine oder das andere Sulfat angegriffen wird und

3) solche Doppelverbindungen, bei denen keines der sie zusammensetzenden Sulfate durch Chlorwasserstoff zersetzt wird.

---

[1]) Ann. d. Pharm. 19,1.

Je nachdem ein Doppelsalz einer dieser drei Abtheilungen zugehört, wird auch voraussichtlich das Verhalten der Salzsäure sich bestimmen lassen.

Alle wasserhaltigen (also die meisten) Doppelsulfate werden schon darum eine Zersetzung erleiden müssen, weil das Krystallwasser durch die hinzutretende, trockene Salzsäure zum Theil in Anspruch genommen wird.

Einige derartige Untersuchungen lasse ich hier folgen.

I. Einwirkung auf Kaliumkupfersulfat $K_2Cu(SO_4)_2 6H_2O$.

Bei Zutritt von Salzsäure zu den schön blauen Krystallen dieses Salzes geht die Farbe derselben zuerst in eine grünliche über und nach einiger Zeit entstehen an verschiedenen Stellen, von einzelnen Punkten ausgehend, strahlenförmig sich vergrössernde Flecken eines lebhaft roth gefärbten Körpers, auf den ich später noch zurückkommen werde. Durch das Schmelzen der Krystalle verschwindet in Berührung mit der entstandenen Flüssigkeit die rothe Farbe wieder und bleibt zuletzt eine breiförmige, krystallinische, grüne Masse übrig. Vollständige Umsetzung des Salzes ist auf diese Weise auch nach mehrtägigem Einleiten von Salzsäure nicht zu erhalten. Man hilft sich am besten mit dem schon bei der Behandlung des Eisensulfates (cf. vorstehende Abhandlung) erwähnten Kunstgriffe, dass man eine concentrirte Lösung des Salzes anwendet. Das unter diesen Verhältnissen aus der Lösung abgeschiedene, grüne Krystallpulver lässt sich schwer ohne Veränderung isoliren. Ueber Aetzkalk und Schwefelsäure geht es nach einigen Tagen in eine braunrothe, ebenfalls krystallinische Masse über, die sich so rein erhalten und analysiren lässt.

0.5438 g gaben, 1.1032 AgCl entspr., 0.2729 Cl = 50.18 pCt. Cl, die gleiche Quantität ergab 0.1513 CuO = 0.1206 Cu = 22.17 pCt. Cu, 0.8244 g gaben 1.4108 g K_2PtCl_6 = 0.2254 Kalium, entsprechend 27.32 pCt.

Diese Zahlen stimmen annähernd gut auf das Salz K_2CuCl_4, Kaliumkupferchlorid und auch die sonstigen Eigenschaften erweisen sich denselben entsprechend. Hiernach scheinen die vor dem Trockenen im Exsiccator grünen Krystalle die wasserhaltige Verbindung dieses Salzes (K_2CuCl_4, $2H_2O$) zu repräsentiren.

Concentrirt man die von den grünen Krystallen getrennte Mutterlauge wieder durch Stehenlassen über Schwefelsäure, so scheidet sich dieses Salz in grösseren, ausgebildeten Nadeln ab und bei einem gewissen Concentrationsgrade der Lösung erscheinen, wenn auch vereinzelt, sternförmig gruppirte, braunrothe Krystalle; dieselben liessen nur eine quantitative Prüfung zu, sie erwiesen sich als frei von Schwefelsäure und mögen eine wohl wasserärmere, bis jetzt nicht bekannte Verbindung des oben erwähnten Doppelchlorids sein. Ich

werde versuchen, diese Krystalle in grösserer Menge darzustellen, was jedoch der Concentrationsverhältnisse wegen sehr schwer gelingt. Das zu Anfang beim Zusammentritt der Salzsäure mit den Krystallen des Doppelsalzes erwähnte Auftreten von rothen Flecken kann ich hiernach auch nur auf die Bildung derartiger wasserarmen Verbindungen der Chlormetalle vorläufig zurückführen.

II. Einwirkung auf Kaliumeisenalaun $K_2Fe_2(SO_4)_4 24H_2O$.

Die concentrirte Lösung scheidet mit zunehmender Sättigung durch Salzsäure ein gelbrothes Krystallpulver von der Farbe des Kaliumbichromates aus. Bei der Concentration der darüber stehenden Flüssigkeit erhält man über Schwefelsäure die Krystalle in grösseren, gut ausgebildeten Tafeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1.2370 g gaben 1.7784 K_2PtCl_6 = 0.2842 K oder 22.978 pCt.
1.0840 g gaben 0.2567 Fe_2O_3 = 0.1797 Fe oder 16.577 pCt.
1.0840 g gaben 2.3642 AgCl = 0.5856 Cl = 54.02 pCt.

Zwei Wasserbestimmungen durch Gewichtsverlust ergaben 5.47 und 5.33 pCt.

Hiernach entspricht dies Salz der Formel

$$K_4Fe_2Cl_{10} + 2H_2O = 4(KCl) + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$$

	Gefunden	Berechnet
K	22.978 pCt.	23.672 pCt.
Fe	16.577 -	16.995 -
Cl	54.02 -	53.869 -
H_2O	5.40 -	5.462 -
	98.975 pCt.	99.998 pCt.[1])

III. Ammoniumeisenoxydulsulfat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 6H_2O$.

Dieses Salz, welches wegen der beständigen Form, in welcher sich das Eisenoxydul darin befindet, vielfache Anwendung erfährt, oxydirt sich beim Einleiten von Salzsäure und Gegenwart schon geringer Luftmengen ungemein rasch und zeigt dann im Allgemeinen das Verhalten des vorher beschriebenen Eisenkaliumalauns. Es scheidet gleichfalls ein anfänglich gelbes, später jedoch sich immer mehr roth färbendes Pulver aus, und beim Concentriren der Lösung entstehen Krystalle von gleicher Form und demselben Ansehen wie das Kaliumeisenchlorid. Eine Chlorbestimmung ergab in 0.7418 g 1.8429 AgCl

[1]) Auch die von Fritzsche (Journ. f. pract. Chem. 18.483) beobachtete Erscheinung stimmt mit der Eigenschaft dieses Salzes überein, dass dasselbe mit wenig Wasser in Berührung zerfällt, indem sich ein weisses, aus Chlorkalium bestehendes Pulver abscheidet, während bei grösseren Mengen Wasserzusatz das Salz sich vollkommen löst und aus dieser Lösung wieder krystallisirt erhalten werden kann.

= 0.4559 Cl oder auf Procente berechnet erhält man 61.46 pCt. Cl. Das Salz, bei der Umwandlung in die Chlorverbindung gleichzeitig sich oxydirend, entspricht daher der Zusammensetzung

$$(NH_4)_4Fe_2Cl_{10} \cdot 2H_2O,$$

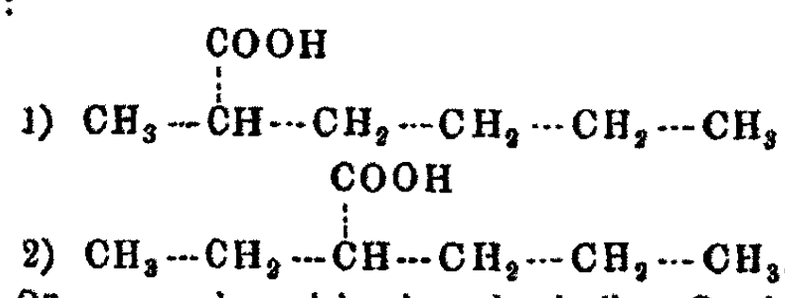
wonach auf 100 Theile gerechnet 61.73 Cl kommen. Bis jetzt ist es mir in keiner Weise gelungen, diese Oxydation verhindern zu können und Verbindungen des zweiwerthigen Eisenatoms zu erhalten.

---

469. Otto Hecht und Joseph Munier: Ueber Isoheptylsäure aus β-Hexyljodür.

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

Um einen sicheren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Stellung des Jodatomes im Mannit-Hexyljodür zu gewinnen, haben wir das letztere durch Kochen mit Cyankalium und Verseifung des erhaltenen Nitrites in eine Isoheptylsäure übergeführt. Unter der Voraussetzung, dass die COOH-Gruppe an die Stelle des Jodes tritt, muss der erhaltenen Säure eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen:



Beide Säuren werden sich aber durch ihre Oxydationsprodukte unterscheiden, indem nach vorhandenen Analogien die Säure 1) in Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure, die Säure 2) in Kohlensäure und Propionsäure übergehen wird.

Die sorgfältig gereinigte und durch Destillation über Phosphorpentoxyd getrocknete Isoheptylsäure ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwach ranzigem Geruch, in Wasser nur wenig löslich und siedet unter 745 mm Druck bei 211—213°. Bei der Analyse derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2$	Gefunden	
C	64.62 pCt.	64.27	64.27 pCt.
H	10.77 -	10.75	10.73 -

Oxydation. 5 g Isoheptylsäure wurden mit einer auf 300 ccm gebrachten wässerigen Lösung von 28.3 g Kaliumbichromat und 47.2 g Schwefelsäure in einem Kolben am Rückflusskühler gekocht. Dabei entwickelte sich Kohlensäure. Nach 72 Stunden wurde die Reaction unterbrochen, obgleich noch unoxydirte Oeltropfen vorhanden waren. Nun wurden die flüchtigen Säuren unter Wiederersatz des verdampften Wassers abdestillirt und in 6 Fractionen aufgefangen. Die anfangs

mitübergehenden Oeltropfen wurden durch Filtration getrennt und lieferten das Silbersalz 1, während aus den wässerigen Destillaten die Silbersalze 2—7 mit nachstehenden Silbergehalten gewonnen wurden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ag	46.1	56.9	57.5	57.7	60.7	62.1	64.0 pCt.

Hieraus geht hervor, dass die Oeltropfen aus unveränderter Heptylsäure (berechnet 45.6 pCt. Ag) bestanden, während als Oxydationsprodukte neben Kohlensäure Buttersäure (ber. 55.4 pCt. Ag) und Essigsäure (ber. 64.7 pCt. Ag) entstanden waren. Nichtflüchtige Säuren konnten in dem Destillationsrückstande nicht nachgewiesen werden. Die Oxydation verläuft mithin nach der Gleichung:

$$C_7H_{14}O_2 + 5O = CO_2 + C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Von den beiden oben als der Isoheptylsäure möglicherweise zukommend angegebenen Formeln ist folglich die mit 1) bezeichnete als die richtige zu betrachten, woraus sich für das β-Hexyljodür folgende Constitution ergiebt:

$$CH_3 \cdots CHJ \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_3.$$

Eine Isönanthylsäure von dem Siedepunkt 210—213°, welche möglicherweise mit unserer Isoheptylsäure übereinstimmt, ist von Grimshaw aus Aethylamyl dargestellt worden. Die eingehendere Untersuchung unserer Säure ist in Angriff genommen, und haben wir uns zur vorläufigen Mittheilung der bis jetzt erhaltenen Resultate nur deshalb entschlossen, weil der Eine von uns, Munier, durch Domicilswechsel verhindert ist, sich an der Fortsetzung der Arbeit zu betheiligen.

Würzburg, den 10. October 1878.

---

470. Robert Schiff: Synthese der Metanitrozimmtsäure.

(Eingegangen am 12. October; verl. in d. Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Bei der Entwickelung concentrirter Salpetersäure auf Zimmtsäure werden zwei Nitrozimmtsäuren erhalten, von welchen bei der Oxydation, die eine Ortho- und die andere Paranitrobenzoësäure liefert.

Da die dritte voraussehbare Nitrozimmtsäure noch unbekannt war und ich das Material zu ihrer Darstellung in Händen hatte, so habe ich diese Lücke auszufüllen gesucht.

Bertagnini[1]) hat zuerst gezeigt, dass der von ihm dargestellte Nitrobenzaldehyd bei der Oxydation die gewöhnliche Metanitrobenzoësäure liefere. Es war daher leicht vorauszusehen, dass man durch Ersetzung der Aldehydgruppe des Nitrobittermandelöls mittelst der den Zimmtsäurederivaten eigenthümlichen Kohlenstoffkette

$$\cdots CH = CH \cdots COOH,$$

[1]) Bertagnini Annalen 79, 259.

zu der Metanitrozimmtsäure gelangen. Das Experiment hat diese Voraussetzung völlig bestätigt.

An einem aufsteigenden Kühler wurde ein Gemisch gleicher Moleküle Nitrobenzaldehyds, Essigsäureanhydrids und essigsauren Natriums während circa 8 Stunden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Das Produkt wurde zu wiederholten Malen mit heissem Wasser behandelt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, woraus die neue Säure in hellgelben, feinen Nadeln ausfällt. Um dieselbe völlig zu reinigen, muss man sie in sehr verdünntem Ammoniak lösen und die Lösung auf Zusatz von Thierkohle einige Zeit im Kochen erhalten. Aus der filtrirten, farblosen Flüssigkeit scheidet Schwefelsäure die Verbindung in Form eines schneeweissen Krystallpulvers aus. Schmelzpunkt 196 — 197° C.

Durch Oxydation erhält man eine Säure, welche nach ihrem Schmelzpunkt (140° C.) Metanitrobenzoësäure zu sein scheint.

Bei der Verbrennung lieferte die neue Säure folgende Resultate.

	Berechnet für $C_6H_4\overset{-NO_2}{}-CH=CH-COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55.95 pCt	55.72	55.57 pCt.
H	3.63 -	4.00	3.71 -

Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat ein in Wasser fast unlösiches Silbersalz von der Formel

$$C_9 H_6 NO_4 Ag.$$

	Berechnet	Gefunden
Ag	36.00 pCt.	36.24 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurde der Aethyläther dargestellt, und zwar durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure, abdestilliren des Alkohol- und Säureüberschusses und Fällen mit Wasser. Man erhält so ein röthliches, bald erstarrendes Oel. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet der Aether lange, weisse Spiesse, welche bei 78 — 79 Grad schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	59.72 pCt.	59.51 pCt.
H	4.97 -	4.97 -

Rom, Istituto chimico.

471. C. Böttinger: Ueber Acetylenharnstoff.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 13. October; verl. in d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Im vergangenen Jahre habe ich in dieser Zeitschrift[1]) über einige Körper referirt, welche bei der Einwirkung von Harnstoff auf Glyoxal in Gegenwart von Blausäure entstehen, und welche ich dem Vorgange von H. Schiff[2]) gemäss mit dem Namen Acetylenharnstoff (a und b) bezeichnete. Die beiden Verbindungen besitzen dieselbe empirische Zusammensetzung, während aber die eine derselben beim Erwärmen des Gemisches aus der Lösung ausfällt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in langen, weissen, jedoch nicht messbaren Nadeln erhalten wird, kann die zweite Verbindung nur aus der Mutterlauge der ersteren, aber immer im gelben Zustande erhalten werden. Sie scheidet sich ab, wenn man die Mutterlauge auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand mit Wasser versetzt.

Da in neuerer Zeit unsere Kenntnisse über Isomerieverhältnisse eine bedeutende Ausdehnung erfahren haben, hielt ich es für wichtig, die genannten Verbindungen in eingehender Weise zu studiren, um aus den Versuchsergebnissen einen Schluss auf ihre Natur ziehen zu können, resp. zu ergründen, ob für dieselben eine verfeinerte Isomerie angenommen werden könne.

Ich erlaube mir, die Resultate meiner Arbeit in nachfolgenden Zeilen niederzulegen.

Zunächst richtete sich mein Augenmerk auf das verwendete Glyoxal. Dasselbe hatte ich nach der Vorschrift von Lubavin aus Aldehyd bereitet und als hellgelben Syrup gewonnen. Von seiner Brauchbarkeit für meine Zwecke glaubte ich mich nach Bereitung von Glycosin und Glyoxalin[3]), welch' ersteres ich sofort in rein weissem Zustande gewonnen habe, überzeugt halten zu dürfen.

Ich habe gefunden, dass die Bildung des Glyoxals an eigenthümliche Verhältnisse geknüpft zu sein scheint. Wenn auch unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen gearbeitet wird, verläuft dennoch die Oxydation nicht immer in derselben Weise. Während sie in manchen Cylindern einen normalen Verlauf nimmt, tritt sie in andern Cylindern sichtlich in geringerem Grade ein, da trotz der stattfindenden Mischung nur kleine Mengen Gase entweichen. Wird dessenungeachtet der Inhalt der letzterwähnten Cylinder in der vorgeschriebenen Weise weiter verarbeitet, so vollzieht sich während des Eindampfens mo-

[1]) Diese Berichte X, 1923.
[2]) Ann. Chem. u. Phys. 188 Bd., 157.
[3]) Wyss, Diese Berichte X, 1865.

mentau eine stürmische Nachoxydation, welche zu Oxalsäure und Glyoxylsäure führt.

Die Glyoxylsäure wurde in folgender Weise erkannt. Die von Oxalsäurekrystallen durchsetzte, teigige Masse wurde auf ein Filter gebracht, die Flüssigkeit abgesaugt, die letztere mit etwas concentrirter Salzsäure und mit Harnstoff versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb eine weisse Masse zurück, welche zweimal aus heissem Wasser fractionirt umkrystallisirt wurde. So gelang es, Allantoïn in den bekannten glänzenden Krystallen zu gewinnen. Dasselbe wurde an seiner Silberverbindung erkannt, seine Zusammensetzung ausserdem durch eine Analyse festgestellt.

0.2383 g Substanz lieferten 0.2665 g CO_2 = 30.50 pCt. C.
- - - 0.0857 - H_2O = 4.00 - H.

Für Allantoïn berechnen sich die Werthe C = 30.38 pCt., H = 3.80 pCt.

Ob es möglich ist, Aldehyd als Ausgangspunkt zur Darstellung von Glyoxylsäure zu verwenden, muss ich einstweilen dahingestellt sein lassen. Jedenfalls scheint es wahrscheinlich zu sein, dass dem aus Aldehyd bereiteten Glyoxal stets Glyoxylsäure beigemengt ist; thatsächlich konnte ich in den Mutterlaugen des gelben Acetylenharnstoffs immer Allantoïn nachweisen, wenn auch daraus in reinem Zustande nicht darstellen. Dass der gelbe Acetylenharnstoff nicht als eine Verunreinigung des weissen Körpers mit Allantoïn zu betrachten ist, dürfte daraus hervorgehen, dass wenn letzteres in kleiner Menge in die siedende Lösung des weissen Acetylenharnstoffs eingetragen wird, sich dieser beim Erkalten der Flüssigkeit ganz unverändert abscheidet. Das Allantoïn bleibt in Lösung. Der gelbe Körper ist aber in kaltem Wasser fast ebenso schwer löslich als der weisse, es ist also auch für diesen Fall an eine Verunreinigung mit Allantoïn nicht zu denken.

Ich habe bereits in meinem früheren Aufsatze mitgetheilt, dass sich beide Modificationen des Acetylenharnstoffs in heissen, verdünnten Säuren lösen und dass diese Lösungen beim Erkalten Krystallisationen ausscheiden. Als Lösungsmittel eignen sich am besten Salzsäure und Schwefelsäure mittlerer Concentration. Während aber der weisse Acetylenharnstoff eine farblose Lösung liefert, ist die des gelben Körpers gelblichbraun. Aus beiden Arten von Lösungen scheiden sich compacte Krystalle ab, welche durchaus dasselbe Ansehen besitzen. Diese Krystalle liefern nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser den reinen, weissen Acetylenharnstoff in seiner charakteristischen Form. Die Säure entzieht also dem gelben Acetylenharnstoff den färbenden Bestandtheil, denn sie ist gefärbt.

2 g gelber Acetylenharnstoff wurden mit Wasser, in welchem Bleisuperoxyd suspendirt war, drei Stunden lang auf 125° erhitzt. In den erkalteten Röhren zeigten sich farblose Krystalle. Der Röhren-

inhalt reagirte alkalisch und roch nach Ammoniak. Er wurde in eine Kochflasche übergeführt und mit viel Wasser ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und erkalten gelassen. Es schied sich farbloser Acetylenharnstoff ab.

2 g gelber Acetylenharnstoff wurden mit Wasser, dem drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure beigemischt waren, drei Stunden auf 125° erhitzt. Die erkalteten Röhren enthielten ein Haufwerk gelber Nadeln und öffneten sich mit geringem Druck, welcher von Kohlensäure herrührte. Der Röhreninhalt wurde in eine Kochflasche gespült, mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Die Lösung zeigte gelbe Färbung. Beim Erkalten derselben fielen die charakteristischen, langen Nadeln des weissen Acetylenharnstoffs aus, aber mit gelber Farbe. Es wollte fast scheinen, als seien die Nadeln im Kerne farblos, und sie nur an der Oberfläche gelb angehaucht, was deutlich beobachtet werden konnte, wenn die Nadeln in Wasser suspendirt und die Flüssigkeit umgeschüttelt wurde. Doch gelingt die Entfärbung der gelben Nadeln durch einfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht. Dieses ist leicht zu bewerkstelligen, wenn man ihre Lösung mit einer kleinen Menge Thierkohle erhitzt. Einmaliges Aufkochen der Flüssigkeit genügt zur Entfärbung der Nadeln und zur Gewinnung von weissem, reinen Acetylenar nstoff.

In derselben Weise gelingt aber auch die Entfärbung des gelben Acetylenharnstoffs und dessen Ueberführung in die weisse Substanz, was durch blosses Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht zu erreichen ist.

Die beschriebenen Versuche sind oft und mit demselben Erfolge wiederholt worden; ich glaube aus denselben den Schluss ziehen zu dürfen, dass der weisse und der gelbe Acetylenharnstoff nicht mit einander isomer sind. Die Annahme will mir einleuchtender scheinen, dass der gelbe Acetylenharnstoff seine Eigenschaft einer noch unbekannten Substanz, die ihm in kleiner Menge anhaftet, verdankt. Als Stütze dieser Ansicht kann die Beobachtung geltend gemacht werden, dass wenn man Wasser, in welchem der Körper suspendirt ist, allmählig erwärmt, das erstere erst in der Nähe des Kochpunktes und wenn die meiste Substanz gelöst ist, eine ausgesprochen gelbe Färbung annimmt. Doch ist zu beachten, dass der Farbenton der Lösung beim Erkalten abgeschwächt wird und dass es nicht gelingt, aus der letzteren farblosen Acetylenharnstoff zu erhalten.

Erhitzt man den Acetylenharnstoff mit gewöhnlicher, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in Röhren auf 125°, so wird er vollkommen zerstört. Als Zersetzungsprodukte konnte ich beobachten Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff. Ich will indessen nicht unerwähnt lassen, dass dem Harnstoff noch eine andere stickstoffhaltige

Substanz beigemischt ist, welche ich aber ihrer geringen Menge und Leichtlöslichkeit wegen von ersterem nicht habe trennen können. Den Harnstoff führte ich in das oxalsaure Salz über, dessen Eigenschaften charakteristisch sind.

Heisse Lösungen des Acetylenharnstoffs erweisen sich gegen verdünnte Lösungen von übermangansaurem Kali sehr beständig. Haucht man aber nur etwas Ammoniak in die Lösung, so beginnt die Oxydation sofort und lässt sich zu Ende führen. Es entstehen Kohlensäure und Ammoniak.

Schiff hat bereits das Verhalten des Acetylenharnstoffs gegen Barythydratlösung beschrieben. Ich habe dazu nur zu bemerken, dass die Menge der erzeugten Oxalsäure äusserst gering ist. Hauptsächlich werden Kohlensäure und Ammoniak erzeugt.

Der Acetylenharnstoff, welcher bei den beschriebenen Versuchen verwendet wurde, ist zum Theil nach der Methode von Schiff dargestellt worden. Auch nach dessen Verfahren scheidet sich zunächst der weisse Körper ab, aus den Mutterlaugen desselben wird der gelb gefärbte gewonnen. Doch bemerke ich, dass die gelbe Farbe des letzteren nicht so stark ausgeprägt ist, wie die des Körpers, welcher mit Blausäure erhalten wurde. Dieses hat seinen Grund wohl in der Verwendung der starken Salzsäure bei der Darstellung des Körpers, zumal ich ja gezeigt habe, dass man farblosen Acetylenharnstoff erhält, wenn man die gelb gefärbte Substanz aus siedenden Säurelösungen umkrystallisirt.

Braunschweig, 11. October 1878.

---

472. Richard Meyer: Ueber Hydroxylirung durch directe Oxydation.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem zeigte ich [1]), dass die Cuminsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung eine Oxypropylbenzoësäure liefert, indem ein Wasserstoffatom der Propylseitenkette durch Hydroxyl ersetzt wird. Bei der relativen Seltenheit der bisher bekannten Fälle einer solchen directen Hydroxylirung schien es mir von Interesse, die Frage näher zu studiren, welche Verbindungen dieser Reaction unterliegen können. Die bisher vorhandenen Analogien scheinen darauf hinzudeuten, dass gerade solche Wasserstoffatome durch Oxydation direct in Hydroxyl überführbar sind, welche eine isolirte Stellung am Kohlenstoff einnehmen, mit anderen Worten: durch deren Hydroxylirung eine tertiäre Ver-

[1]) Diese Berichte XI, 1283.

bindung gebildet wird. Sollte sich dieser Schluss als allgemein richtig bewähren, so könnte die Reaction in manchen Fällen ein Mittel zur Beurtheilung von Constitutionsfragen abgeben.

Ich habe zunächst das Verhalten der beiden isomeren Buttersäuren bei der Oxydation untersucht. Nach dem Vorstehenden war die Bildung einer Oxysäure nur von der Isobuttersäure zu erwarten. Die Oxydation der normalen Buttersäure mittelst Kaliumpermanganat ist schon durch Berthelot[1]) ausgeführt worden, und zwar unter Bedingungen, welche den von mir bei der Cuminsäure angewandten ganz ähnlich sind. Er fand als Oxydationsprodukte eine beträchtliche Menge Kohlensäure und Oxalsäure, ferner Essigsäure, Propionsäure und eine kleine Menge Bernsteinsäure. Gleichwohl schien es mir von Wichtigkeit, einen Oxydationsversuch mit beiden Buttersäuren und zwar unter vollkommen gleichen Verhältnissen anzustellen.

Die Frage, ob unter den Oxydationsprodukten der normalen Buttersäure nicht geringe Mengen von Oxysäuren vorhanden sind, habe ich bisher noch nicht mit vollkommener Sicherheit entscheiden können; der Versuch mit Isobuttersäure dagegen gab sofort ein positives Resultat in dem erwarteten Sinne. Der Umstand, dass inzwischen W. v. Miller[2]) einen ähnlichen Fall beobachtet hat, veranlasst mich, schon jetzt die folgende Mittheilung zu machen.

10 g Isobuttersäure wurden in 200 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1.25 gelöst und durch allmäliges Zufügen einer Lösung von 22 g übermangansaurem Kalium in 500 ccm Wasser oxydirt, während die Flüssigkeit fortwährend auf einer, dem Siedepunkt nahen Temperatur erhalten wurde. Die Operation wurde in offener Schale in etwa 5 Stunden beendigt, während deren sich die Flüssigkeit durch Wasserverdunstung bedeutend concentrirt hatte. Sie wurde von den ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirt und diese ausgewaschen. Nach längerem Stehen schieden sich mikroskopische Krystallwarzen aus, welche sich als Alkalisalz einer organischen Säure erwiesen; zur näheren Untersuchung war ihre Menge zu gering. Eine Probe der alkalischen Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Zinksulfatlösung versetzt. Sie schied nach längerem Stehen einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher aus den für das oxyisobuttersaure Zink so charakteristischen mikroskopischen sechsseitigen Tafeln bestand. Durch Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde nach Abdestilliren des letzteren eine stark saure, stechend riechende Flüssigkeit erhalten, die wohl zum grossen Theile aus unangegriffener Isobuttersäure, jedenfalls aus

[1]) Liebig's Annalen VI Suppl. 184.
[2]) Diese Berichte XI, 1526.

flüchtigen Fettsäuren bestand, ausserdem aber die gebildete Oxysäure enthielt. Durch Kochen mit Wasser und Zinkcarbonat wurden die Säuren in Zinksalze übergeführt, und so mit Leichtigkeit das sehr schwer lösliche oxyisobuttersaure Zink krystallisirt erhalten (Nach den von mir gemachten Erfahrungen würde wahrscheinlich die Fällung mit Zinksulfat noch schneller zur Isolirung der Säure führen.) Letzteres wurde nun durch Salzsäure zersetzt und die Säure durch Aether aufgenommen. Beim Verdunsten desselben hinterblieb sie in den charakteristischen, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich leicht sublimiren liessen, und im vollkommen trockenen Zustande den Schmelzpunkt der Oxyisobuttersäure zeigten; beobachtet: 78 — 79°. Auch die von Markownikoff[1]) angegebene Thatsache, dass die Säure aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dabei den Schmelzpunkt erniedrigt konnte ich beobachten.

Zur endgültigen Bestätigung wurde noch durch Fällung des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat das oxyisobuttersaure Silber dargestellt und dieses analysirt.

0.2017 g gaben 0.1032 g Silber, was der Formel $C_4 H_7 Ag O_3$ entspricht:

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.18	51.16.

Die Oxydation der Isobuttersäure zu Oxyisobuttersäure stellt ein genaues Analogon dar zu der Bildung des Triphenylcarbinols durch Oxydation des Triphenylmethans. In beiden Fällen wird ein tertiäres Wasserstoffatom hydroxylirt. Es reiht sich hier ferner an die Oxydation von Wasserstoffatomen aromatischer Complexe, insofern ja auch die Benzolwasserstoffatome sich in tertiärer Stellung befinden. Sie ist zwar in der Benzol- und Naphtalinreihe nur vereinzelt beobachtet, desto häufiger und leichter aber tritt sie in der Anthracenreihe ein; z. B. die Ueberführung des Alizarins in Purpurin, die Bildung von Dioxyanthrachinonen durch Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit Kali, und von Trioxyanthrachinon unter den gleichen Bedingungen aus der Disulfosäure u. s. f. Ob auch die, in aller neuester Zeit (l. c.) von W. v. Miller mitgetheilte Bildung einer Oxysäure durch Oxydation der gewöhnlichen Valeriansäure sich der vermutheten Gesetzmässigkeit unterordnet, ist aus seiner Mittheilung nicht zu entnehmen, da dieselbe keine Angaben über die Eigenschaften der erhaltenen Oxysäure enthält. Sollte auch hier eine tertiäre Hydroxylverbindung entstanden sein, so müsste sie von der Oxyvaleriansäure, welche Clark und Fittig[2]) durch Zersetzung der Bromvaleriansäure mit Silberoxyd erhielten, und welche nach Ley und Popoff[3]) bei der Oxydation

[1]) Liebig's Annalen 153, 228.
[2]) Ibid. 189, 206.
[3]) Ibid. 174, 66.

Isobuttersäure liefert, verschieden sein. Die normale Valeriansäure würde sich voraussichtlich nicht auf gleiche Weise in eine Oxysäure überführen lassen.

Ich bin mit Versuchen beschäftigt, die bei der Cuminsäure und Isobuttersäure beobachtete Reaction auch auf andere Verbindungen, insbesondere auf die Seitenketten von Benzolderivaten auszudehnen. Sollte sich dabei ergeben, dass dieselbe in der That nur zur Bildung tertiärer Hydroxylverbindungen führen kann, so würde die Bildung der Oxypropylbenzoësäure dafür sprechen, dass die Cuminsäure und damit auch das Cymol eine Isopropylgruppe enthält. Die nähere Discussion dieser Frage scheint mir augenblicklich noch verfrüht.

Schliesslich will ich noch eine eigenthümliche Beobachtung erwähnen, welche ich bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchung machte. Das isobuttersaure Zink gehört zu denjenigen Salzen, deren Löslichkeit mit zunehmender Temperatur bedeutend abnimmt, sodass eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen reichlich Krystalle ausscheidet, die sich beim Erkalten wieder lösen. Das normale Zinksalz dagegen scheint zwischen 0 und 100° ein Löslichkeitsminimum zu besitzen, während die Löslichkeit bei 100° nicht sehr stark von der bei 0° abweicht.

Chur, 10. October 1878.

---

473. Rich. Meyer u. Joh. Rosicki: Ueber die Oxypropylbenzoësäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die Oxypropylbenzoësäure, welche der Eine von uns kürzlich durch Oxydation der Cuminsäure erhielt[1]), haben wir gemeinsam näher untersucht. Was zunächst die, für die Darstellung der Oxysäure erforderliche Cuminsäure betrifft, so fanden wir, dass dieselbe sich sehr leicht und mit nahezu theoretischer Ausbeute durch Oxydation des Cuminols mittelst Kaliumpermanganat in der Kälte bereiten lässt. Dieser Weg ist der Behandlung mit Kaliumhydroxyd weit vorzuziehen, wenn man nicht etwa neben Cuminsäure auch Cuminalkohol gewinnen will, da die letztere Methode nur die Hälfte, die von uns benutzte dagegen die ganze Menge des Cuminols in Cuminsäure überführt.

6 g Cuminol werden mit 30 g Natronlauge von 1.25 sp. G. gemischt, und dann portionsweise eine Lösung von 10 g übermangansaurem Kalium in 250 ccm Wasser unter Umschütteln hinzugefügt. Nach 5stündiger Einwirkung ist fast alles entfärbt; die geringe Menge noch vorhandenen Manganates wird durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol

---

[1]) Diese Berichte XI, 1283.

in der Kälte zerstört, hierauf von dem gebildeten Mangansuperoxyd abfiltrirt, und im Filtrate die Cuminsäure durch Salzsäure gefällt. Das Gewicht der erhaltenen Säure beträgt 6 g; der Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung 114—116°. — Sicher wird sich die Methode auch zur Darstellung der Cuminsäure aus den niederen Fractionen des römisch Kümmelöls verwenden lassen.

Die Bereitung der Oxypropylbenzoësäure geschah im wesentlichen stets nach der früher angegebenen Methode. Die Ausbeute an chemisch reiner Säure betrug im Allgemeinen etwa 50 pCt. der angewandten Cuminsäure. Ein Versuch, die Oxysäure direct durch Oxydation des Cuminols mittelst übermangansauren Kaliums in der Hitze auszuführen, ergab kein günstiges Resultat. —

Das oxypropylbenzoësaure Barium besitzt die Formel $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$; das Calciumsalz $2(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca + 5H_2O$. Beide sind leicht löslich. Von dem Silbersalze wurden bereits in der früheren Abhandlung 2 Analysen mitgetheilt, deren Silbergehalt aber hinter dem von der Formel $C_{10}H_{11}AgO_3$ geforderten um einige Zehntel pCt. zurückblieb. Seither wurden mit neu dargestelltem Materiale 3 neue Analysen ausgeführt, jedoch mit gleichem Resultate. Alle 5 Analysen stimmen indessen genau zu der Formel $4\,C_{10}H_{11}AgO_3 + H_2O$, und diese wurde durch eine Verbrennung des Silbersalzes bestätigt gefunden. Das Kupfersalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}O_3)_2Cu + 3H_2O$.

Kocht man Oxypropylbenzoësäure mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt sie sich sehr schnell in eine viel schwerer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 160—161°. Dieser Umstand muss bei der Darstellung der Oxysäure wohl berücksichtigt werden. Die Fällung der Säure mittelst Salzsäure darf nicht in heissen Lösungen geschehen, und es muss überhaupt jede Erhitzung bei Gegenwart von Salzsäure vermieden werden, wenn nicht ein Theil der Säure diese Umwandlung erleiden soll. Sehr geringe Beimengungen der bei 160° schmelzenden Säure drückten den Schmelzpunkt der Oxypropylbenzoësäure bedeutend herab und bewirkten, dass diese sich bei der Krystallisation statt in Nadeln in Blättchen ausscheidet.

Die neue Säure ist in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem so gut wie garnicht löslich; auch die Salze sind meist schwer löslich. Die Elementaranalyse der Säure führte zu der Formel $C_{10}H_{10}O_2$; die Analyse des Silbersalzes ergab: $C_{10}H_9AgO_2$ (die Belege und andere Einzelnheiten sollen an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden).

Demnach ist die neue Säure eine ungesättigte Verbindung, welche sich aus der Oxypropylbenzoësäure durch Abspaltung von Wasser gebildet hat:

$$C_6H_4\begin{matrix}\cdots COOH\\ \cdots C_3H_6 . OH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\cdots COOH\\ \cdots C_3H_5\end{matrix}.$$

Als Natriumsalz giebt sie mit Natriumamalgam Cuminsäure, und sie dürfte vielleicht als Propenylbenzoësäure bezeichnet werden.

Die Abspaltung von Wasser aus Oxysäuren unter Bildung ungesättigter Verbindungen ist sowohl in der Fettreihe als in der aromatischen Reihe ziemlich häufig constatirt. Der Uebergang der Hydracrylsäure in Acrylsäure, der β-Oxybuttersäure in Crotonsäure, der Oxyisobuttersäure in Methacrylsäure; ferner die Spaltung der Phenylmilchsäure in Wasser und Zimmtsäure sind einige Beispiele derart. Auch die im letzten Hefte von W. v. Miller mitgetheilte Ueberführung einer Oxyvaleriansäure in Angelicasäure bildet einen analogen Fall. Dabei zeigt die Betrachtung schon der angeführten Beispiele, dass Hydroxylgruppen sowohl in tertiärer, als in secundärer und primärer Stellung in dieser Weise abgespalten werden können.

Zu den bisher dargestellten und analysirten Derivaten der Propenylbenzoësäure gehört noch der Methyläther. Derselbe wurde erhalten bei einem Versuche, den Methyläther der Oxypropylbenzoësäure durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung dieser Säure zu bereiten. Dabei fand Abspaltung von Wasser statt, und an Stelle des erwarteten Methyläthers wurde ein Körper erhalten, der nach zwei übereinstimmenden Elementaranalysen die Formel

$$C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\C_3H_5\end{matrix}$$

besitzt.

Der Aether wurde zuerst als eine gefärbte Flüssigkeit erhalten, die sich aber bei der Destillation zu weissen Krystallen verdichtete. Er schmilzt bei 53° und siedet bei 254° (corr.) Eine Probe desselben wurde verseift, und lieferte, wie zu erwarten, die Säure vom Schmelzpunkt 160°. (Oxypropylbenzoësäure schmilzt bei 155°.)

Chur, 10. October 1878.

---

474. Rudolph Fittig: Erklärung zur Harnsäureformel.

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

In einem unter Zustimmung des Verfassers publicirten und augenscheinlich für die Publication bestimmten Briefe (diese Ber. XI, 1670) fordert Hr. Willgerodt mich auf, festzustellen, ob die in der zehnten Auflage meines Grundrisses enthaltene Harnsäureformel von mir selbst aufgestellt sei, oder ob ich sie von ihm entnommen habe. Ich bin der Meinung, dass Hr. Willgerodt darüber durch eine schriftliche Anfrage bei mir sich schneller hätte Gewissheit verschaffen können und dass eine solche private Anfrage ein viel passenderer Weg als die öffentliche gewesen wäre. Es gab aber für Hrn. Willgerodt noch einen viel einfacheren Weg. Er hätte nur in die nächste Buchhandlung zu gehen und sich zu erkundigen

brauchen, wann die letzte Auflage meines Buches erschienen sei. Man würde ihm dann geantwortet haben, dass dieselbe schon am 1. April 1877 im Buchhandel war, also mehrere Wochen vor Beginn des Sommersemesters, in welchem Hr. Willgerodt seinen staunenden, noch heute zur Beweisführung aufgerufenen Schülern die neue, Epoche machende Harnsäureformel mittheilte. Er würde sich dann auch wohl selbst die Frage beantwortet haben können, ob ich dieselbe einem Werke entnehmen konnte, von welchem er am 14. September 1877 die erste Correctur des ersten Bogens erhielt und dessen Vollendung die Winter'sche Verlagsbuchhandlung bis Neujahr 1878 verzögerte. Selbst der Verdacht, dass ich etwa durch eine Indiscretion seines Verlegers in den Besitz seiner Harnsäureformel gelangt sei, hätte der Thatsache gegenüber fallen müssen, dass Hr. Willgerodt diesem erst Ostern 1877 sein Werk übergab.

Da Hr. Willgerodt aber sagt, dass es Bedeutung genug habe, ob diese Formel von ihm oder von mir herrühre, so erkläre ich hiermit, dass ich damit einverstanden bin, wenn Hr. Willgerodt die von mir gegebene Harnsäureformel auch in Zukunft als die seinige in Anspruch nimmt. Ich lege auf eine derartige Priorität keinen Werth, denn ich bin noch immer der vielleicht etwas veralteten Meinung, dass die Chemie durch exacte wissenschaftliche Untersuchungen, aber nicht durch die Aufstellung von Formeln gefördert werde.

Strassburg, den 27. September 1878.

---

475. A. von Planta-Reichenau: Neue Analysen (1878) der Heilquellen von Passugg, Solis und Tiefenkasten im Canton Graubündten, Schweiz.

(Eingegangen am 2. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Heilquellen von Passugg bei Chur, in dem an schätzbaren Mineralquellen so reichen Canton Graubündten, haben sich binnen weniger Jahre einen weitverbreiteten Ruf verschafft. Aus dem Bündtner-Schiefer in einer Schlucht des Bergstromes Rabiusa entspringend, sind dieselben ganz besonders reich an kohlensaurem Natron und freier Kohlensäure, zählen desshalb zu den stärksten Natronsäuerlingen Europa's und werden seit ihrer Entdeckung im Jahre 1863 nicht blos in der Schweiz mit dem besten Erfolge getrunken, sondern in den letzten Jahren in stets steigender Menge nach dem Auslande versendet. Für 1877 betrug der Verbrauch 24000 Flaschen; für 1876 26000. Die beiden Hauptquellen bestehen in einem alkalischen Natronsäuerling und einem eisenreicheren, an kohlensaurem Natron ebenfalls reichen Sauerwasser.

Das sogenannte „Natürliche Sodawasser" (Salzwasser, Ulricusquelle) ist seiner Wirkung nach säuretilgend, schleimverflüssigend

und auflösend. Es nähert sich, abgesehen von der Temperatur, am Meisten den Quellen von Vichy, Ems und Teplitz. Der Gebrauch derselben ist bekannt.

Der „Eisennatronsäuerling“ von Passugg (Theophilsquelle, Sauerwasser) nähert sich am Meisten den Säuerlingen von Tarasp (Bonifaciusquelle) St. Moritz, Schwalbach, Spaa u. s. w. Die Aerzte benützen die Quelle überall da, wo eine kräftigende und zugleich auflösende Behandlung nothwendig erscheint.

Die „Jodhaltige Donatusquelle“ von Solis wurde erst im Jahre 1864 gefasst und der Benützung übergeben. Ihrer Zusammensetzung nach schaltet sie sich am richtigsten zwischen Franzensbad (Karlsbad) und Marienbader Kreuzbrunnen ein; besitzt aber über diese Quellen hinaus einen nicht unbedeutenden Gehalt an Jod- und Bromnatrium. Ihre Gebrauchsweise fällt mit denjenigen obiger Quellen und von Jodwässern zusammen.

Die „Tiefenkastener St. Petersquelle“ kann als eine concentrirte Rippoldsauer Josephsquelle bezeichnet werden, die durch den grösseren Gehalt an Kochsalz und Glaubersalz zu den Tarasperquellen und durch den Eisengehalt zu den salzigen Eisensäuerlingen hinneigt. Sie wird schon seit Alters her mit vielem Erfolge benützt bei chronischem Magenkatarrh, Darmkatarrh, Hämorrhoidalleiden und auch Anämie.

Betreffs Methode der Untersuchung verweise ich auf meine Analyse der Therme von Pfäfers und für den medicinischen und topographischen Theil auf die betreffenden Broschüren, die bei den Eigenthümern der Quellen jederzeit zu haben sind.

Das „Passugger natürliche Sodawasser“ sog. Salzbrunnen (Ulricusquelle).

1) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. ·7860 g
Schwefelsaures Kali	1.568	0.1568	1.2042
Schwefelsaures Natron	0.862	0.0862	0.6620
Salpetersaures Natron	0.040	0.0040	0.0307
Borsaures Natron	0.067	0.0067	0.0514
Chlorlithium	0.060	0.0060	0.0460
Chlornatrium	8.371	0.8371	6.4289
Bromnatrium	0.054	0.0054	0.0414
Jodnatrium	0.008	0.0008	0.0061
Kohlensaures Natron	37.946	3.7946	29.1425
Kohlensaures Ammoniumoxyd	0.147	0.0147	0.1128
Kohlensaurer Kalk	7.125	0.7125	5.4720
Kohlensaure Magnesia	3.786	0.3786	2.9076

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7860 g
Kohlensaures Eisenoxydul	0.078	0.0078	0.0599
Kieselsäure	0.190	0.0190	0.1459
Phosphorsaure Thonerde	0.074	0.0074	0.0658
Barium in Spuren. Nicht nachweisbar: Rubidium, Cäsium, Thallium, Strontian, Fluor.			
Summe fester Bestandtheile	60.376	6.0376	46.3682
Freie und halbgebundene Kohlensäure	39.347	3.9347	30.2184
Wirklich freie Kohlensäure	18.382	2.8332	14.1173
Auf Volumina berechnet beträgt . .	ccm	ccm	Kub.-Zoll
Freie u. halbgebundene Kohlensäure bei Quelltemper. 8.1° C. u. 0.76 m Druck	20439.2	2043.92	62.40
Wirklich freie Kohlensäure bei Quelltemperatur 8.1° C. u. 0.76 m Druck	9535.1	954.51	30.54
Temperatur 8.1° C. Spec. Gew. 1.0070 bei 11° C.			

2) Die kohlensaure Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7680 g
Schwefelsaures Kali	1.568	0.1568	1.2042
Schwefelsaures Natron	0.862	0.0862	0.6620
Salpetersaures Natron	0.040	0.0040	0.0307
Borsaures Natron	0.067	0.0067	0.0514
Chlorlithium	0.060	0.0060	0.0460
Chlornatrium	8.371	0.8371	6.4289
Bromnatrium	0.054	0.0054	0.0414
Jodnatrium	0.008	0.0008	0.0061
Doppeltkohlensaures Natron	53.697	5.3697	41.2392
Doppeltkohlensaures Ammoniumoxyd .	0.214	0.0214	0.1643
Doppeltkohlensaurer Kalk	10.260	1.0260	7.8796
Doppeltkohlensaure Magnesia . . .	5.769	0.5769	4.4305
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul . .	0.107	0.0107	0.0821
Kieselsäure	0.190	0.0190	0.1459
Phosphorsaure Thonerde	0.074	0.0074	0.0568
Barium in Spuren. Nicht nachweisbar: Strontian, Rubidium, Cäsium, Thallium, Fluor.			
Summe fester Bestandtheile	81.341	8.1341	62.4691
Wirklich freie Kohlensäure bei Normaldruck 0.76 m und Quelltemperatur 8.1° C.	ccm 9545.1	ccm 954.51	Kub.-Zoll 30.54
Temperatur 8.1° C. Spec. Gew. 1.0070 bei 11° C.			

Der „Eisennatronsäuerling von Passug“ sog. Sauerbrunnen (Theophilsquelle).

1) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7680 g
Schwefelsaures Kali	1.340	0.1340	1.0291
Schwefelsaures Natron	1.970	0.1970	1.5129
Salpetersaures Natron	0.007	0.0007	0.0053
Chlornatrium	2.221	0.2221	1.7057
Jodnatrium	0.001	0.0001	0.0013
Kohlensaures Natron	13.513	1.3513	10.3779
Kohlensaures Ammoniumoxyd	0.004	0.0004	0.0030
Kohlensaurer Kalk	7.057	0.7057	5.4197
Kohlensaurer Strontian	0.002	0.0002	0.0019
Kohlensaure Magnesia	2.843	0.2843	2.1834
Kohlensaures Eisenoxydul	0.101	0.0101	0.0775
Kohlensaures Manganoxydul	0.005	0.0005	0.0043
Kieselsäure	0.114	0.0114	0.0875
Brom in Spuren. Nicht nachweisbar: Borsäure, Lithium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Phosphorsäure, Thonerde, Barium, Fluor.			
Summe fester Bestandtheile	29.178	2.9178	22.4095
Freie und halbgebundene Kohlensäure	31.810	3.1810	24.4300
Wirklich freie Kohlensäure	21.565	2.1565	16.5619
Auf Volumina berechnet beträgt	ccm	ccm	Kub.-Zoll
Freie und halbgebundene Kohlensäure bei Quelltemperatur 7.5° C. u. 0.76 m Druck	16491.1	1649.11	52.77
Wirklich freie Kohlensäure bei Quelltemperatur 7.5° C. u. 0.76 m Druck	11179.0	1117.90	35.74
Temperatur 7.5° C. Spec. Gew. 1.0036 bei 14° C.			

2) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7680 g
Schwefelsaures Kali	1.340	0.1340	1.0291
Schwefelsaures Natron	1.970	0.1970	1.5129
Salpetersaures Natron	0.007	0.0007	0.0053
Chlornatrium	2.221	0.2221	1.7057
Jodnatrium	0.001	0.0001	0.0013
Doppeltkohlensaures Natron	19.122	1.9122	14.6856
Doppeltkohlensaures Ammoniumoxyd	0.006	0.0006	0.0046
Doppeltkohlensaurer Kalk	10.162	1.0162	7.8044
Doppeltkohlensaurer Strontian	0.003	0.0003	0.0024

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7680 g
Doppeltkohlensaure Magnesia . . .	4.332	0.4332	3.3269
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul . .	0.139	0.0139	0.1067
Doppeltkohlensaures Manganoxydul .	0.007	0.0007	0.0053
Kieselsäure	0.114	0.0114	0.0875
Brom in Spuren. Nicht nachweisbar: Borsäure, Lithium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Phosphorsäure, Thonerde, Barium, Fluor.			
Summe fester Bestandtheile	39.424	3.9424	30.2777
Wirklich freie Kohlensäure bei Quelltemp. 7.5° C. u. Normaldruck 0.76 m	11179.0	1117.90	35.74
Temperatur 7.5° C. Spec. Gew. 1.0036 bei 14° C.			

Die Jodhaltige Donatusquelle zu Solis.

1) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7680 g
Schwefelsaures Kali	0.702	0.0702	0.5391
Schwefelsaures Natron	20.400	2.0400	15.6672
Salpetersaures Natron	0.067	0.0067	0.0514
Chlornatrium	12.037	1.2037	9.2444
Bromnatrium	0.024	0.0024	0.0184
Jodnatrium	0.013	0.0013	0.0099
Kohlensaures Natron	2.089	0.2089	1.6043
Kohlensaures Ammoniumoxyd . . .	0.003	0.0003	0.0023
Kohlensaurer Kalk	7.750	0.7750	5.9520
Kohlensaurer Strontian	0.004	0.0004	0.0030
Kohlensaure Magnesia	2.509	0.2509	1.9269
Kohlensaures Eisenoxydul	0.137	0.0137	0.1062
Kieselsäure	0.149	0.0149	0.1144
Phosphorsaure Thonerde	0.068	0.0068	0.0522
Borsäure in Spuren. Nich tnachweisbar: Lithium, Mangan, Fluor, Barium, Cäsium, Rubidium, Thallium.			
Summe fester Bestandtheile	45.952	4.5952	35.2917
Freie und halbgebundene Kohlensäure	13.006	1.3006	9.9886
Wirklich freie Kohlensäure	7.361	0.7361	5.6532
Auf Volumina berechnet beträgt . .	ccm	ccm	Kub.-Zoll
Freie u. halbgebundene Kohlensäure bei Quelltemp. 8.1° C. und 0.76 m Druck	6758.8	675.88	21.62
Wirklich freie Kohlensäure	3825.2	382.52	12.24
Temp. 8.1° C. Wassermenge 3716 ccm per Min. Spec. Gew. 1.0045 b. 14° C.			

2) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Carbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7860 g
Schwefelsaures Kali	0.702	0.0702	0.5391
Schwefelsaures Natron	20.400	2.0400	15.6672
Salpetersaures Natron	0.067	0.0067	0.0514
Chlornatrium	12.037	1.2037	9.2444
Bromnatrium	0.024	0.0024	0.0184
Jodnatrium	0.013	0.0013	0.0099
Doppeltkohlensaures Natron	2.956	0.2956	2.2702
Doppeltkohlensaures Ammoniumoxyd	0.004	0.0004	0.0030
Doppeltkohlensaurer Kalk	11.160	1.1160	8.5708
Doppeltkohlensaurer Strontian	0.005	0.0005	0.0038
Doppeltkohlensaure Magnesia	3.823	0.3823	2.8760
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul	0.189	0.0189	0.1451
Kieselsäure	0.149	0.0149	0.1144
Phosphorsaure Thonerde	0.068	0.0068	0.0522
Borsäure in Spuren. Nicht nachweisbar: Lithium, Mangan, Fluor, Barium, Cäsium, Rubidium, Thallium.			
Summe fester Bestandtheile	51.597	5.1597	39.5659
Wirklich freie Kohlensäure bei Quelltemperatur 8.1° C. und Normaldruck 0.76 m	ccm 3825.2	ccm 382.52	Kub.-Zoll 12.24
Temp. 8.1° C. Wassermenge 3716 ccm per Minute. Spec. Gew. 1.0045 bei 14° C.			

Die Tiefenkastner St. Petersquelle.

1) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7860 g
Chlornatrium	5.876	0.5876	4.5127
Schwefelsaures Natron	22.862	2.2862	17.5580
Salpetersaures Natron	0.023	0.0023	0.0176
Schwefelsaures Kali	1.150	0.1150	0.8832
Schwefelsaure Magnesia	2.145	0.2145	1.6473
Schwefelsaurer Kalk	1.757	0.1757	1.3493
Kohlensaures Ammoniumoxyd	0.012	0.0012	0.0092
Kohlensaurer Kalk	11.839	1.1839	0.0923
Kohlensaurer Strontian	0.003	0.0003	0.0023
Kohlensaures Eisenoxydul	0.212	0.0212	0.1628

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7860 g
Kohlensaure Thonerde	0.013	0.0013	0.0099
Kieselsäure	0.378	0.0378	0.2903
Brom in Spuren. Nicht nachweisbar: Lithium, Borsäure, Jod, Barium, Mangan, Rubidium, Cäsium, Thallium, Fluor.			
Summe fester Bestandtheile	46.270	4.6270	35.5349
Freie und halbgebundene Kohlensäure	16.801	1.6801	12.9031
Wirklich freie Kohlensäure	11.506	1.1506	8.8366
Auf Volumina berechnet beträgt . .	ccm	ccm	Kub.-Zoll
Freie und halbgebundene Kohlensäure bei Quelltemp. 10°C. u. 0.76 m Druck	8790.0	879.00	28.12
Wirklich freie Kohlensäure bei Quelltemperatur und 0.76 m Druck . .	6019.8	601.98	19.26
Temp. 10° C. Wassermenge 60 l per Minute. Spec. Gew. 1.00453 b. 11° C.			

2) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

	In 10000 Thl.	In 1000 Thl.	In 1 Pfd. 7680 g
Chlornatrium	5.876	0.5876	4.5127
Schwefelsaures Natron	22.862	2.2862	17.5580
Salpetersaures Natron	0.023	0.0023	0.0176
Schwefelsaures Kali	1.150	0.1150	0.8832
Schwefelsaure Magnesia	2.145	0.2145	1.6473
Schwefelsaurer Kalk	1.757	0.1757	1.3493
Doppeltkohlensaures Ammoniumoxyd.	0.017	0.0017	0.0130
Doppeltkohlensaurer Kalk	17.048	1.7048	13.0928
Doppeltkohlensaurer Strontian . . .	0.004	0.0004	0.0030
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul . .	0.292	0.0292	0.2242
Phosphorsaure Thonerde	0.013	0.0013	0.0099
Kieselsäure	0.378	0,0378	0.2903
Brom in Spuren. Nicht nachweisbar: Lithium, Borsäure, Jod, Barium, Mangan, Cäsium, Rubidium, Thallium, Fluor.			
Summe fester Bestandtheile	51.565	5.1565	39.6013
Wirklich freie Kohlensäure bei Quelltemperatur 10° C. u. 0.76 m Druck	ccm 6019.8	ccm 601.98	Kub.-Zoll 19.26
Temperatur 10° C. Wassermenge 60 l per Minute. Spec. Gew. 1.00453 bei 11° C.			

476. B. Tollens: Ueber die specifische Drehung des Rohrzuckers. II. Mittheilung.

(Eingegangen am 14. October.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten [1]) die Resultate einer Untersuchung über die Circularpolarisation von Rohrzuckerlösungen publicirt, welche beweisen, dass wie manche andere Substanzen [2]) auch der Rohrzucker auf das polarisirte Licht nicht stets in genau derselben der vorhandenen Menge proportionalen Stärke einwirkt, sondern dass seine drehende Kraft mit der Concentration der Lösungen abnimmt, so dass dieselbe Menge Zucker in concentrirter Lösung etwas schwächer dreht als in verdünnter und der 100procentigen Lösung oder dem wasserfreien Zucker (in Lösung gedacht) die schwächste Drehung zukommt [3]).

Obgleich diese Resultate fast ganz mit denen einer zugleich und unabhängig von der meinigen ausgeführten Untersuchung von Schmitz [4]) zusammenfallen, indem die Abweichungen der einzelnen Zahlen minimal sind, so stimmen ihre Resultate doch nicht überein mit einigen anderen in neuerer Zeit publicirten Untersuchungen über die specifische Drehkraft des Rohrzuckers.

Hier ist besonders die Untersuchung von Girard und de Luynes [5]) zu erwähnen, sowie eine diese Arbeit bestätigende von Calderon [6]). Es nehmen die genannten Forscher keine Rücksicht auf die wechselnde specifische Drehkraft des Zuckers und finden in Lösungen mittlerer Concentration ein Drehungsvermögen, welches grösser als das früher meist angenommene und auch grösser als das von Schmitz und mir gefunden ist. Sie nehmen als (α) D, d. h. als specifisches Drehungsvermögen des Rohrzuckers im Natriumlicht 67—67.3° an, während Schmitz wie ich geringere Grössen von circa 66½° fanden [7]).

---

[1]) Diese Berichte X, 1403.

[2]) Siehe besonders Landolt's Untersuchungen, speciell diese Berichte IX, 901, 914. Annalen der Chemie 189 S. 241. Siehe ferner Hesse Annalen der Chemie 176 S. 289.

[3]) Ich benutze diese Gelegenheit, um anzuführen, dass der von mir bemerkte Druckfehler (s. S. 1413 Anm.) von Biot selbst in einer später als die von mir citirte erschienenen Abhandlung schon rectificirt worden ist (s. Annales de Chimie et de Physique [3] 10 p. 186 Anm.).

[4]) Diese Berichte X, 1414.

[5]) Comptes rendus Bd. 80, S. 1355.

[6]) Comptes rendus Bd. 83, S. 393.

[7]) Wenn nun auch nach Schmitz's und meinen Untersuchungen nicht mehr von specifischer Drehung des Rohrzuckers als constanter Grösse die Rede sein kann, so sind die Schwankungen in Lösungen mittlerer Concentration, d. h. von 6 pCt. bis gegen 20 pCt. Gehalt, ziemlich gering, und wir fanden für die specifische Drehung

Obgleich die zugleich mit der meinigen erschienene Arbeit von Schmitz mich einigermaassen in Betreff der Richtigkeit meiner Resultate beruhigte, hielt ich es doch nicht für überflüssig, durch weitere Versuche meine Zahlen zu prüfen und womöglich zu bestätigen.

Besonders war ein Zweifel hinsichtlich der Reinheit des angewandten Zuckers möglich. Wenn die von mir (und von Schmitz) benutzten Zuckerproben etwas feucht gewesen waren oder andere Stoffe, welche nicht oder weniger drehen, enthalten hatten, war das Finden eines zu geringen Drehungsvermögens die nothwendige Folge, und als solche Beimengungen waren Spuren von Glycosen[1]), z. B. Invertzucker denkbar [2]).

Zu diesem Zwecke habe ich von neuem mit grosser Sorgfalt reinen Rohrzucker hergestellt, und zwar habe ich hierbei gesucht, durch wiederholte Krystallisation, Zerlegung des erhaltenen Produktes durch fractionirte Krystallisation in einzelne Portionen und Untersuchung der letzteren ein Urtheil über die Reinheit des angewandten Zuckers zu gewinnen, denn falls die Eigenschaften der so erhaltenen Fractionen dieselben sind oder bei erneutem Krystallisiren sich nicht mehr ändern, ist die einheitliche Natur und folglich die Reinheit dieser gleichartig polarisirenden Mengen bewiesen.

Beim Umkrystallisiren habe ich gesucht, die Bildung von Zersetzungsprodukten, welche verunreinigend wirken konnten, durch möglichste Vermeidung höherer Temperaturen zu verhüten.

Zu diesem Zwecke habe ich diesmal nicht wie früher Kandis angewandt, weil der letztere in unzerkleinertem Zustande nur bei

---

von Rohrzuckerlösungen der bezeichneten Concentration circa 66.5°. In den früher von mir gegebenen Formeln ist die Zusammensetzung der Lösungen nur nach Gewichtsprocenten angegeben, es ist jedoch am gebräuchlichsten, weil am bequemsten, die Lösungen auf die Weise herzustellen, dass eine abgewogene Menge Zucker zu 100 cc von $17\frac{1}{2}$°, also nicht zu eigentlichen 100 cc von 4°, sondern zu 100 Mohr'schen cc gelöst wird, und um die specifischen Drehungen des Zuckers in solchen Lösungen berechnen zu können, habe ich auf gebräuchliche Art aus den Beobachtungen $\widetilde{1.\ 2.}$ 5. 12 der Tabelle II auf S. 1409 l. c. die Formeln

$$\text{V. } (\alpha)\ D = 66.74^0 - 0.01705\ p + 0.000041\ p^2,$$

sowie aus 9. 14. 16 der Tafel II die Formel

$$\text{VI. } (\alpha)\ D = 66.355^0 + 0.00724\ p - 0.000196\ p^2$$

berechnet, worin p die in 100 cc Lösung von $17\frac{1}{2}$° C. vorhandenen Mengen Zucker in Grammen sind.

(In Col. 4 der betr. Tabelle II muss es heissen 3.8202 statt 3.8309.)

[1]) Ich benutze die Gelegenheit, für Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, welche gegen alkalische Kupferlösung reducirende Kraft äussern, den allgemein bekannten, jedoch nicht so allgemein collectiv gebrauchten Namen „Glycose" von neuem vorzuschlagen. Die Glycose par exc. oder der aus Invertzucker, Fruchtsäften, Honig, Stärke bereitete sog. Traubenzucker wird, um Verwechselungen mit anderen Glycosen zu vermeiden, als Dextrose bezeichnet.

[2]) Andererseits können auch stärker drehende Stoffe im Rohrzucker vorhanden sein, wie Raffinose (s. diese Berichte IX, 732) oder gar Dextrin (s. Scheibler in Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie Bd. 1, S. 246).

sehr langem Erwärmen sich in Wasser in genügender Menge löst, bei welchem Erwärmen die Gefahr geringer Invertirung vorliegt, und weil das Pulvern des Kandis etwas misslich ist.

Ich habe deshalb den jetzt in grosser Reinheit vorkommenden, deutliche wenn auch kleine isolirte Krystallindividuen bildenden sog. Krystallzucker angewandt, und glaube bei diesem Rohmateriale noch bessere Garantien der Reinheit zu besitzen als beim Kandis und dem sonst auch wohl zu Versuchen mit Rohrzucker angewandten Hutzucker.

2 kg Krystallzucker wurden mit 500 g Wasser einige Stunden in Berührung gelassen, dann die Lösung abgegossen und der auf Gaze eine Nacht abgetropfte Rest des Zuckers bei 60—70° im Wasserbade in circa 400 ccm Wasser gelöst, wozu an 2 Stunden erforderlich waren. Von Spuren kleiner in der Lösung vorhandener Kryställchen wurde abfiltrirt. Die Lösung hatte am folgenden Tage eine nicht bedeutende Menge Zuckerkrystalle (s. u. 1 a) gegeben, von welchen sie abgegossen wurde, worauf ich ihr ziemlich viel 96procentigen Alkohol zusetzte, wonach allmälig viel Zucker auskrystallisirte. Dieser wurde nach dem Abgiessen der Lösung mit neuem Alkohol gewaschen, abfiltrirt und stark gepresst und wog feucht 395 g. Diese Portion wurde als 1 b bezeichnet und sowohl als auch die erste mit 1 a bezeichnete Fraction durch neues Lösen in möglichst wenig Wasser (die 395 g in circa 120 g von 70—80°) und Krystallisiren unter eventueller Zuhülfenahme von etwas Weingeist je in 2 nacheinander erhaltene Krystallfractionen getrennt, welche, je nachdem sie aus 1 a oder 1 b erhalten waren, mit 2 a A und 2 a B und mit 2 b A und 2 b B [1]) bezeichnet wurden, und hierauf stellte ich auf analoge Weise aus den Fractionen, deren Menge dies gestattete, dritte Krystallisationsfractionen dar, wie folgendes Schema es näher angiebt:

2 k Krystallzucker
(mit 500 g Wasser vorher extrahirt)

Ia Ib

IIaA IIaB IIbA

IIIaBa IIIbAa IIIbAb

Ferner wurden IIaA und IIIaBa zusammen (103 g) mit Alkohol angerieben und nach Zusatz von etwas Wasser erst mit der Bunsen'schen Pumpe abgesogen, nachher in Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol gefällt und getrocknet, welches Produkt ich mit IV bezeichnet habe. Diese Probe IV habe ich bei verschiedenen Temperaturen über Schwefelsäure getrocknet, indem die Schwefelsäureglocke sammt Inhalt in einem constant auf resp. 30—35° und 60—65° geheizten

[1]) Diese Fraction war zum Untersuchen zu gering.

grossen Wassertrockenapparat (Gähr- oder Brütkasten) längere Zeit erwärmt wurde.

Von allen Fractionen wurden Proben bewahrt und über Schwefelsäure wochenlang bei 20—30° C. getrocknet. Gelegentlich wurden gewogene Proben von circa 5g einige Stunden bei 100° getrocknet, wobei, wenn überhaupt, nur höchstens 2—3 mg Verlust erzielt wurde.

Einige der Proben habe ich auf Aschengehalt geprüft, jedoch nie mehr als ein kaum sichtbares Stäubchen erhalten. Zum Zweck des Polarisirens habe ich annähernd 10 procentige Lösungen hergestellt, um möglichst mich den Verhältnissen zu nähern, wie sie meist factisch vorkommen, ferner aber auch, weil ich glaubte, dass bei Ermittelung der spec. Drehungsgrössen man, wenn man nicht durch Untersuchung zahlreicher Lösungen von verschiedenem Gehalte auf die Drehung der wasserfreien Substanz kommen will oder kann, gut thut, Lösungen von bestimmter Concentration zu untersuchen, wozu mir 10 procentige Lösungen recht passend zu sein scheinen [1]), und was auch Landolt [2]) empfiehlt.

Die Untersuchung habe ich dieses Mal ausschliesslich mit dem Wild'schen Polaristrobometer von Hermann und Pfister ausgeführt, weil die Kreistheilung dieses Instrumentes jedenfalls leichter ganz richtig herzustellen ist als die schwieriger ganz genau zu schleifenden Quarzkeile der Soleil'schen Compensationsapparate. Zum Zweck genauerer Beobachtungen habe ich das Ocular mit dem darin befindlichen Nicol nach Herausnahme des kleinen die Drehung verhindernden Stiftes um 20—40° je nach rechts oder links gedreht, so dass die Lage derselben in Hinsicht auf den festbleibenden Savart'schen Doppelkalkspath um so viel geändert wurde. Es näherte sich folglich die Ebene des Hauptschnittes des Nicols um so viel der Ebene des Hauptschnittes je der einen oder der anderen Kalkspathplatte der Savart'schen Doppelplatte, während sie bei der gewöhnlichen Stellung des Apparates mit beiden einen Winkel von 45° macht. Hierdurch erreiche ich, wie früher erwähnt (S. 1406 l. c.), dass nicht an 4 verschiedenen Punkten der Umdrehung des anderen Nicols das Gesichtsfeld ganz frei von Interferenzfranzen wird, sondern dass dies nur an 2 sehr hellen 180° von einander entfernten Punkten stattfindet, während an den zwei dazwischen liegenden Punkten das Gesichtsfeld im allgemeinen verdunkelt, aber von einem helleren Streifen, der die Fransen unterbricht, durchzogen wird. Man muss soweit drehen, dass die beschriebene Erscheinung des Gesichtsfeldes genügend eintritt, ohne dass die Verdunkelung zu gross wird, was je nach der Beschaffenheit der Lösungen — ob ganz klar und ungefärbt oder

[1]) Diese Berichte X, 1412.
[2]) Annalen d. Chemie 189, S. 336.

nicht — später oder früher eintritt und meist eine Drehung von 20—40° gestattete.

Man kann folglich nur in 2 Quadranten ablesen, aber man kann diesen Nachtheil beseitigen, indem man das Ocular einmal nach rechts dreht und abliest und darauf das Ocular nach links dreht, denn jetzt sind die Quadranten, in welchen man deutlich abliest, nicht die bei rechts gedrehtem Ocular deutlichen, sondern die beiden restirenden, und folglich hat man Ablesungen in allen 4 Quadranten [1]), deren Mittel die gesuchte Drehung giebt [2]). Wenn z. B. die brauchbaren (dunkleren) Nullpunkte bei rechts gedrehtem Ocular bei 0° und 180° sich befinden, liegen sie, wenn das Ocular nach links gedreht wird, bei 90° und 270°.

Die Beleuchtung habe ich mit dem früher beschriebenen Platintrichterchen und abgeknistertem Kochsalz bewirkt. Unterhalb und oberhalb des Trichterchens befinden sich Schornsteine aus Eisenblech, welche das Flackern der Flamme hindern und möglichst tief am oberen Schornsteine das seitliche Rohr mit Sammellinse, um die Lichtstrahlen parallel zu richten [3]).

Durch alle diese kleinen Abänderungen sind die Beobachtungsfehler gering geworden; z. B. erhielt ich mit der Probe Ib folgende Zahlen:

No. des Quadranten	Ablesungen		Differenzen	Durchschnitt
	bei gefülltem Rohr	bei leerem Rohr (Nullpunkt)		
I	9° 16′	355° 28′	9° 17.2′	
	17′	28′	355° 27.2′	
	18′	26′	13° 50′	
	18′	28′		
	17′	26′		
III	189° 8′	175° 17′	189° 8′	
	8′	16′	175° 16′	
	10′	15′	13° 52′	13° 50′
	6′	15′		52′
	8′	17′		52.6′
II	99° 17′	85° 24′	99° 17.6′	54.4′
	16′	25′	85° 25′	13° 52.25′
	20′	25′	13° 52.6′	
	17′	25′		
	18′	26′		
IV	279° 11′	265° 15′	279° 10.2′	
	10′	15′	265° 15.8′	
	9′	17′	13° 54.4′	
	11′	16′		
	10′	16′		

[1]) Siehe H. G. van den Sande Bakhuyzen. Pogg. Ann. 145, S. 259.

[2]) Die Nullpunkte habe ich wie früher bei jeder Beobachtungsserie neu bestimmt, weil stets etwas verschiedene Zahlen resultiren (s. a. Landolt l. c. S. 297)

[3]) Diese Berichte IX, 1532.

Doch konnte ich wie früher Differenzen von 2—3 Minuten in den Durchschnitten der Ablesungen verschiedener Serien nicht vermeiden, und es entspricht dieser Differenz der Ablesung von 3 Minuten bei 10 procentigen Lösungen 0.25° in der Zahl für $(\alpha)D$ oder ± 0.125°, so dass der durch das Ablesen bedingte Fehler in $(\alpha)D$ wohl 0.1° betragen kann.

Ich führe nie mehr als 20 Ablesungen zur Zeit aus wegen der mit Wild's Apparat bald eintretender Ermüdung des Auges, und beschränke mich deshalb auf die Beobachtungen, welche bei einer Stellung des Ocularnicols auszuführen sind, worauf ich den letzteren in die andere Stellung bringe und allenfalls nach einigen Stunden, besser am folgenden Tage die 2. Serie von 20 Beobachtungen ausführe und wenn möglich die ganze Reihe ein- oder mehrmal wiederhole, um dann das Mittel aller Beobachtungen in die Tabellen einzuführen. In der folgenden Tabelle I finden sich die unmittelbaren Daten der Versuche, d. i. die abgewogenen Mengen Zucker (col. 3) und Lösung (col. 4), der Gewichtsinhalt des mit der Lösung gefüllten Pyknometers (col. 5) und die Mittelzahlen der beobachteten Drehung oder α (col. 6).

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6
No.	Qualität des Zuckers	Gewicht		Kölbchen hielt an Zuckerlösung bei 17½° C.	Durchschnitt d. Ablesung. oder α
		des Zuckers	der Lösung		
1	IIa A	4.9948	51.2895	46.3837	13° 25.5'
2	IIIb A b	5.0841	50.8398	46.4385	13° 48.00'
3	IIIb A a	5.0219	50.6245	46.4173	13° 41.75'
4	Ib	5.0373	50.2421	46.4400	13° 52.25'
5	IIIa B a bei 100° getr.	5.0001	52.6081	46.3425	13° 5.4'
6	IIIa B a nur über H_2SO_4 getr.	5.0154	52.2905	46.3583	13° 13.95'
7	Ia	5.0125	50.0781	46.4396	13° 49.35'
8	IIa B	5.0652	50.6310	46.4317	13° 49.95'
9	IIb A	5.0502	50.7071	46.4315	13° 44.3'
10	IV 30—35° getr.	5.0226	50.3117	46.4329	13° 45.95'
11	IV 60—65° getr.	5.0015	50.0842	46.4312	13° 48.95'
12	IV über H_2SO_4 + Kalilauge	5.0866	50.0710	46.4552	13° 58.45

Aus der Tabelle I berechnen sich die Zahlen der Tabelle II.

Das spec. Gew. der Lösungen bei 17½° gegen Wasser von 17½° (Col. 3) ergiebt sich durch Division von Col. 5 der Tabelle I durch den Wasserinhalt des Pyknometers oder 44.6451 g [1]) und hieraus das auf Wasser von 4° C. berechnete specifische Gewicht (Col. 4) durch Division mit 1.00125.

Col. 5 enthält den Procentgehalt der Lösungen an Zucker oder P.

Col. 6. Den Gehalt von 100 ccm Lösung bei 17½° in g Zucker oder p (c nach Landolt-Schmitz's Bezeichnung).

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8
No.	Qualität d. Zuckers	Specif. Gewicht der Lösungen bei 17½°	Specif. Gewicht der Lösungen bei 4°	g Zucker in 100 g Lösung P	g Zucker in 100 ccm Lösung bei 17½° p od. c [2])	(α) 10 D [3]) auf Wasser von 4° ber.	(α) 10 D [4]) auf Wasser von 17½° ber.
1	IIa A	1.03894	1.03764	9.7384	10.11759	66.428°	66.845°
2	IIIb A b	1.04017	1.03887	10.0002	10.40191	66.416°	66.334°
3	IIIb A a	1.03969	1.03839	9.9199	10.31362	66.480°	66.397°
4	Ib	1.04020	1.03890	10.0261	10.42915	66.583°	66.500°
5	IIIa B a bei 100° getr.	1.03802	1.03672	9.5044	9.86576	66.423°	66.341°
6	IIIa B a nur über H_2SO_4	1.03837	1.03707	9.5914	9.95942	66.513°	66.432°
7	Ia	1.04019	1.03889	10.0094	10.41168	66.461°	66.380°
8	IIa B	1.04002	1.03872	10.0043	10.40467	66.557°	66.473°
9	IIb A	1.04001	1.03871	9.9596	10.35808	66.400°	66.317°
10	IV 30—35° getr.	1.04004	1.03874	9.9830	10.38272	66.374°	66.292°
11	IV 60—65° getr.	1.04001	1.03871	9.9862	10.38575	66.595°	66.513°
12	IV ü. H_2SO_4 + Natronlauge	1.04054	1.03924	10.1588	10.57064	66.180°	66.099°

[1]) Zu wiederholten Malen ausgeführte Wägungen des Wasserinhaltes des bis zur Marke gefüllten Pyknometers ergaben stets kleine Differenzen, z. B.

44.6456, 44.6408, 44.6488, 44.6469, 44.6436 g

Durchschnitt: 44.6451 g

[2]) Erhalten durch Multiplication von Col. 5 mit Col. 3.

[3]) Berechnet nach der Formel $(\alpha)D = \frac{\alpha \times \text{Gewicht der Lösung}}{P \times 2 \times \text{spec. Gew. d. Lös. bei } 4^0}$.

[4]) Berechnet nach der Formel $(\alpha)D = \frac{\alpha \times 100}{p \times 2}$ worin p = col. 6.

Col. 7. Die specifischen Drehungen der betr. Zuckersorten bei Zugrundelegung der auf Wasser von 4° berechneten Dichte und Col. 8 die specifischen Drehungen, wie sie sich ohne derartige Reduction des specifischen Gewichts ergeben.

Die Zahlen für (α) D des Rohrzuckers in 10procentiger (richtiger 9.793 pCt.) Lösung schwanken, wie man sieht, zwischen 66.374° und 66.595° [1]), ohne dass sich irgend eine Regelmässigkeit in Betreff der Qualität des Zuckers bemerken lässt, so dass die Differenz, welche im äussersten Falle 0.221° (± 0.110°) beträgt, auf Rechnung der Versuchsfehler geschrieben werden muss.

Folglich ist erwiesen, dass sich die Qualität des Zuckers durch Umkrystallisiren nicht mehr als allenfalls um minimale Grössen geändert hat und dass der Zucker rein gewesen ist.

Nimmt man den Durchschnitt der in Col. 7 verzeichneten brauchbaren Zahlen, so erhält man für (α) 10D 66.475°.

Diese Zahl differirt ein wenig von derjenigen, welche sich aus der Formel I auf S. 1410 meiner früheren Abhandlung auf folgende Weise berechnet

$$(\alpha)\,10\,D = 66.8102 - 0.015553 \times 10 - 0.000052462 \times 10^2$$
$$\text{oder } (\alpha)\,10\,D = 66.649^0,$$

und ebenfalls etwas, wenn auch noch weniger mit der aus Schmitz's Untersuchung mittelst der Formel [2])

$$(\alpha)\,10\,D = 64.156 + 0.051596 \times 90 - 0.00028052 \times 90^2$$
$$\text{oder } (\alpha)\,10\,D = 66.5274^0$$

berechneten, und als Durchschnitt der 3 Zahlen

66.475° 66.649° 66.527°

erhält man als der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdruck

$$(\alpha)\,10\,D = 66.550^0$$

für den Rohrzucker in Lösungen, welche sich von dem Gehalte 10 pCt. wenig entfernen, während in schwächerer Lösung die specifische Drehung stärker [3]), in concentrirterer Lösung dieselbe dagegen geringer wird.

Es sind dies die Drehungen, welche sich ergeben, wenn man die specifischen Gewichte auf Wasser von 4° bezieht. Da dies bei gewöhnlichen Untersuchungen bekanntlich nicht geschieht und man meist das Gewicht gleicher Volumen der betreffenden Flüssigkeiten und Wasser beide bei 17½° C. mit einander vergleicht, so habe ich auch für solche Untersuchungen die bezüglichen Zahlen berechnet [4]).

---

[1]) Der Zucker No. 12 ist hierbei nicht berücksichtigt, weil er augenscheinlich aus der Natronlauge Feuchtigkeit angezogen hat.

[2]) Schmitz führt nach Landolt's oder Biot's (z. B. Ann. Chim. Phys. [3] 59, p. 224) Vorgange nicht den Procentgehalt an Zucker oder P, sondern den Procentgehalt an Wasser oder $q = 100 - P$ in die Formel ein, also in diesem Falle $q = 100 - 10 = 90$.

[3]) Nach Hesse (Ann. d. Chem. 176, S. 97) nimmt mit der Verdünnung die specifische Drehung von Rohzuckerlösungen sehr bedeutend zu.

[4]) S. a. Schmitz l. c. S. 1419.

Aus den Zahlen der Tab. II, Col. 8 (mit Ausnahme von No. 12), ergiebt sich als Durchschnitt 66.393°, aus der Formel III auf S. 1411 meiner früheren Abhandlung resultirt $(\alpha)\,10\,D = 66.566°$, aus Schmitz's Formel 2 auf S. 1420 l. c. ergiebt sich ferner $(\alpha)\,10\,D = 66.460$, und als Durchschnitt der 3 Zahlen

$$\frac{66.393 \quad 66.566 \quad 66.460}{(\alpha)\,10\,D = 66.473°}$$

oder nahezu 66½° [1]) bei Zugrundelegung von auf Wasser von 17½° C. berechneten specifischen Gewichten oder bei Anwendung von wie gewöhnlich calibrirten Masskölbchen.

Dies ist nun nahezu die Zahl, welche bei Berechnung der jetzt gebräuchlichen Tabellen zur Zuckerpolarisation angewandt ist [2]) und mit welcher man die sogenannten Normalgewichte berechnet [3]), die bei den gewöhnlichen Zuckeruntersuchungen, bei welchen man die dadurch bezeichnete Menge des fraglichen Zuckers abwägt und zu 100 ccm löst, in Anwendung kommen.

Wenn die specifische Drehung nicht, wie bisher angenommen, stets 66.417° ist, sondern meist eine andere, so müssen die bei den genannten Apparaten zu Grunde gelegten Zuckermengen oder auch die Tabellen modificirt werden.

Diese Correctionen sind bei Lösungen geringeren Gehaltes (5 bis 18 pCt.) recht gering, bei sehr concentrirten dagegen beträchtlicher.

Bei Bemessung der Normalgewichte für die mit Quarzkeilcompensation arbeitenden Apparate ergeben sich aus meiner Untersuchung folgende Zahlen.

---

[1]) Zu derselben Zahl ist Hesse gelangt (s. l. c. S. 97).

[2]) Z. B. Wild. Ueber ein neues Poloristrobometer, Bern 1865, S. 52, siehe auch Tuchschmidt, Journ. f. pract. Chemie, neue Folge 2, S. 244.

[3]) Ist der Zucker ganz rein, so soll die Lösung des resp. Normalgewichtes in einer Länge von 200 mm eine Verschiebung von 100 Skalentheilen oder 100° bewirken.

100 Skalentheile des Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparates entsprechen einer Kreisdrehung von 34.6015° (s. Landolt in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie, 7. Bd., 1868, S. 9) und 100 Skalentheile des ursprünglichen Soleil-Duboscq'schen Apparates sind = 21.7189°.

Aus der Formel $(\alpha)\,D = \frac{\alpha \times V}{p \times l}$ und $p = \frac{\alpha \times V}{(\alpha)\,D \times l}$ berechnen sich unter Zugrundelegung der Zahl 66.417° für die specifische Drehung

$$p = \frac{34.6015° \times 100}{66.417 \times 2} = 26.049\ g$$

für den deutschen Apparat und

$$p = \frac{21.7189° \times 100}{66.417 \times 2} = 16.350\ g$$

für den französischen Apparat, d. h. die bis jetzt gebräuchlichen Zahlen. Und nach ähnlicher Rechnung zeigte bis jetzt je 1° Drehung der Apparate, welche direct Grade des Kreises angeben, 0.75282 g Rohzucker in 100 ccm an, wenn man mit Natriumlicht in 200 mm langem Rohr arbeitet, denn

$$p = \frac{1° \times 100}{66.417 \times 2} = 0.75282.$$

Bei Zugrundelegung der Formel VI auf S. 3 dieser Abhandlung für Lösungen, in welchen $p = 20 - 93$ ist, ergiebt sich nach

$$(\alpha) D = 66.355^0 + 0.00724 p - 0.000196 p^2;$$

für Lösungen, welche annähernd 26.048 g Zucker auf 100 ccm enthalten (Sol.-V.-Sch.-Apparat) eine specifische Drehung von 66.411° und mit Hülfe dieser das genauere Normalgewicht 26.051 g [1]).

Mit Hülfe von Schmidt's Formel 3 auf S. 1420 findet man für $(\alpha) D$ dieser Lösungen 66.322° und ein Normalgewicht 26.086 g.

Folglich muss das Normalgewicht um ein geringes erhöht werden, und zwar möchte der Durchschnitt der Zahlen 26.051 und 26.086 oder 26.068 g einstweilen als richtigster Ausdruck der Thatsache verwandt werden.

Aehnlich ergiebt sich für den französischen Soleil-Duboscq'schen Apparat mit Hülfe der Formel V auf S. 3 der Abhandlungen für Lösungen, welche annähernd 16.35 g Zucker auf 100 ccm enthalten, zuerst $(\alpha) D = 66.472^0$ und mit Hülfe dieses Werthes die genauere Zahl 16.337 g.

Wenn man nicht mit festem Zucker zu thun hat, von welchem man Lösungen in bestimmtem Verhältnisse herstellen kann, sondern wenn es darauf ankommt, zu finden, wieviel Gramm Zucker in 100 ccm einer gegebenen Lösung vorhanden ist (z. B. in Pflanzensäften, wie Rüben- und Zuckerrohrsaft), muss man ebenfalls stets bei genaueren Bestimmungen auf die wechselnden Zahlen für $(\alpha)D$ Rücksicht nehmen, und müssen die betreffenden Tabellen in dieser Hinsicht umgearbeitet werden.

Nach der oben benutzten Formel

$$p = \frac{\alpha \times 100}{(\alpha) D \times 2}$$

kann man die jedem Winkel entsprechende Zahl der sogenannten Volumprocente, d. h. der Gramme, in 100 ccm finden, wenn man die entsprechende Zahl für $(\alpha) D$ in dieselbe einführt, und man erfährt diese letztere am einfachsten auf die Weise, wie ich oben die Normalgewichte für resp. 34.6015°, 21.7189° gefunden habe, nämlich, indem man erst eine annähernde Zahl für $(\alpha) D$, etwa 66.5° einführt, so eine annähernde Zahl für p erhält, und nun mit Hülfe der Formeln V oder VI der gegenwärtigen Abhandlung oder der von Schmitz gegebenen Formeln für diese annähernde Zahl von p die zugehörige specifische Drehung berechnet, welche dann, in die Formel $p = \frac{\alpha \times 100}{(\alpha) D \times 2}$ eingeführt, die genauere Zahl für p liefert [2]).

---

[1]) $$\frac{34.6015 \times 100}{66.411 \times 2} = 26.051.$$

Man könnte die genauere Zahl 26.051 jetzt in die Formel VI einführen, um eine noch genauere Zahl für $(\alpha) D$ zu erlangen, sowie nachher für das Normalgewicht, doch bringt dies keine Aenderung mehr hervor.

[2]) Eventuell wiederholt man das Annäherungsverfahren noch einmal.

Schmitz theilte mir brieflich mit, dass er mit Construction solcher verbesserter Tabellen zur Zuckerpolarisation beschäftigt ist, wobei er seine und meine Daten benutzen wird; deshalb enthalte ich mich weiterer Nachrichten über diesen Gegenstand.

Göttingen, Agricultur-chemisches Laboratorium.

---

477. Chichester A. Bell: Weitere Beobachtungen über Pyrrol und seine Derivate.

(Eingegangen am 26. September.)

Ueber das sogenannte Aethylpyrrol Lubawin's.

In einer früheren Mittheilung [1]) beschrieb ich eine Reihe von Basen, welche sich vom Pyrrol durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch verschiedene Alkoholradicale ableiten. Diese Basen wurden durch einen ähnlichen Process erhalten wie das Pyrrol selbst, nämlich durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure und Schleimsäure.

Die eine von ihnen, das Aethylpyrrol, $C_4H_4N(C_2H_5)$, weicht in seinen Eigenschaften stark von der ähnlichen Base ab, die früher von Lubawin [2]) beschrieben wurde, und welche er durch Einwirkung von Aethyljodid auf Pyrrolkalium erhielt. Aus den in meiner früheren Abhandlung (S. 1867) erwähnten Gründen schien es mir unwahrscheinlich, dass Lubawin's Base von der meinigen verschieden sein sollte, und habe ich daher seinen Versuch wiederholt.

Reines Pyrrolkalium wird am besten dargestellt, indem man zu dem in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Pyrrol etwas weniger als die berechnete Menge Kalium mit metallischer Oberfläche hinzufügt, während zugleich ein langsamer Strom von trocknem Wasserstoffgas durch den Apparat passirt. Die Einwirkung ist anfangs sehr heftig und muss durch Abkühlen gemässigt werden, gegen das Ende der Operation unterstützt man sie durch gelindes Erwärmen. Schliesslich wird der Inhalt des Gefässes zum Schmelzen erhitzt, dann abkühlen gelassen, der Kolben zerbrochen und die feste Masse in einen Mörser, der wasserfreien Aether enthält, gebracht. Sie lässt sich dann leicht pulvern und wird noch mehrere Male mit trocknem Aether gewaschen, um noch vorhandenes Pyrrol zu entfernen.

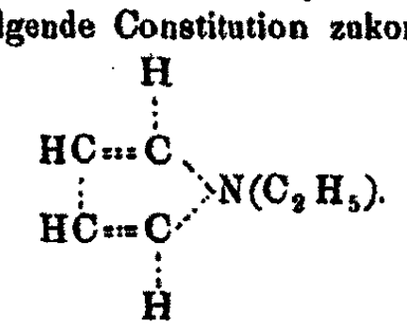
Das so erhaltene, nahezu weisse Pulver wird in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aethyljodid übergossen. Diese Mischung wird

---

[1]) Diese Berichte X, 1861 und 1961.
[2]) Zeitschrift f. Chemie [2] V, 399.

nun ein paar Stunden erhitzt und oben auf den Kühler ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt um den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern. Gegen das Ende des Kochens wird eine beträchtliche Menge von Ammoniak entbunden, welches seine Entstehung secundären Reactionen verdankt. Beim fractionirten Destilliren des Kolbeninhalts wurde sehr viel Aethylpyrrol erhalten, welches bei 131° siedete und alle Eigenschaften der aus schleimsaurem Aethylamin erhaltenen Base zeigte. Die Flüssigkeit gab beim Erhitzen mit starker Salzsäure nicht die geringste Spur von Pyrrolroth, woraus man sieht, dass sie kein gewöhnliches Pyrrol enthielt. Ueber 131° ging eine Menge von Produkten, die keinen constanten Siedepunkt hatten, über, und das Thermometer stieg zuletzt auf 180°. Dies Gemenge hat Lubawin sicher irrthümlicher Weise für Aethylpyrrol gehalten, indem er ohne Zweifel das Hauptprodukt der Reaction für unverändertes Pyrrol ansah. (Das Aethylpyrrol siedet bei 131°, das Lubawin'sche soll zwischen 155° und 175° sieden.)

Es ist also klar, dass nur ein Aethylderivat des Pyrrols bekannt ist, dem zweifellos folgende Constitution zukommt



Einwirkung von Salzsäure auf Aethylpyrrol.

In meiner früheren Notiz habe ich angegeben, dass man Aethylpyrrol eine Zeit lang mit Salzsäure kochen kann, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Wird das Kochen jedoch eine genügend lange Zeit fortgesetzt, so ist dies nicht der Fall. Gerade wenn sehr verdünnte Salzsäure angewendet wird, löst sich die Base nach und nach auf und bildet eine tief rothe Lösung, welche sich auf weiteren Wasserzusatz nicht trübt und das salzsaure Salz einer neuen Base, vielleicht auch die Salze mehrerer neuen Basen enthält. Man erhält das Produkt, indem man die saure Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Nach dem Trocknen des Niederschlages bei sehr niedriger Temperatur wird er als ein amorphes Pulver erhalten, welches fast unlöslich in Wasser ist, aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird. Die Farbe desselben schwankt zwischen hellbraun und beinahe schwarz, je nachdem es mit verdünnter oder starker Säure dargestellt ist. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade verliert es fortwährend an Gewicht und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch. Analysen verschiedener Proben ergaben keine bestimmte Zusammensetzung und sind folgendes die Mittel der Resultate:

C 68.64, H 8.81, N 9.63.

Diese Zusammensetzung stimmt am besten mit der Formel $C_{16}H_{24}N_2O_2$ überein, welche verlangt

C 69.56, H 8.69, N 10.1.

Ein derartiger Körper kann sich nach folgender Gleichung bilden

$$3C_6H_9N + 2H_2O = C_{16}H_{24}N_2O_2 + (C_2H_5)H_2N.$$

Und in der That lässt sich, wenn man die Base mit Kaliumhydroxyd aus ihrer salzsauren Lösung niederschlägt, im Filtrat leicht in Menge Aethylamin nachweisen. Das Pulver schmilzt bei 165—170° und ist mit Ausnahme von Salpetersäure in allen Säuren löslich. Das salzsaure Salz bildet blutrothe Blättchen, welche keine Spur von Krystallisation zeigen. Die Base wird aus den Lösungen ihrer Salze durch sehr kleine Mengen von Salpetersäure oder Nitraten in Form eines flockigen, braunen Pulvers gefällt, Brom- und Chlorwasser, Zinn- und Quecksilbersalze haben dieselbe Wirkung.

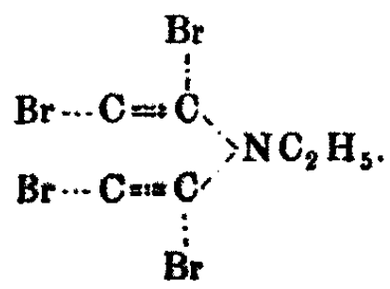
Durch Einwirkung von Salzsäure auf Pyrrol erhaltenes Pyrrolroth hat gar keine basischen Eigenschaften.

Einwirkung von Brom auf Pyrrolderivate.

Fügt man Brom zu einer Lösung von Aethylpyrrol in Chloroform oder wasserfreiem Aether, so wird es zuerst absorbirt, aber bald wird die Mischung theerig und entwickelt Bromwasserstoffsäure. Schüttelt man die Base mit Bromwasser, so erhält man einen bei 90° schmelzenden Körper, der unlöslich in Wasser ist, aber aus kochendem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, welche sich, über 100° erhitzt, zersetzen. Die Analysen ergeben, dass es ein Substitutionsprodukt des Aethylpyrrols und kein Additionsprodukt desselben ist, wie man hätte erwarten sollen.

	Gefunden	Berechnet für $C_4Br_4NC_2H_5$
C	17.30	17.51
H	1.43	1.21
Br	77.20	77.86.

Der Körper hat ohne Zweifel die Constitution



Unter keinen Umständen konnte ich eine dem Dibromacetylpyrrol Schiff's [1]) entsprechende Verbindung erhalten.

Diäthylcarbopyrrolamid, $C_4H_3N(C_2H_5)CONHC_2H_5$, in Aether oder Chloroform gelöst, verhält sich ebenso gegen Brom wie

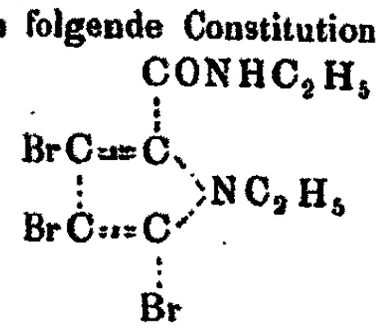
[1]) Diese Berichte X, 1502.

Aethylpyrrol, schon in der Kälte entwickeln sich Dämpfe von Bromwasserstoffsäure.

Mit Bromwasser geschüttelt, liefert dies Amid zwei neue Körper, einen löslichen und einen unlöslichen. Letzterer ist schwer zu erhalten, da er sich leicht in einem Ueberschuss von Bromwasser löst. Das Amid wird zuerst in so viel warmem Wasser gelöst, dass sich beim Abkühlen der Lösung nichts ausscheidet und darauf Bromwasser vorsichtig unter häufigem Umschütteln zutropfen gelassen. Die beiden neuen Verbindungen bilden sich gleichzeitig und zwar scheidet sich die unlösliche in kleinen, die Flüssigkeit trübenden Klümpchen aus. Fährt man mit dem Zusatz von Brom fort, so erreicht man einen Punkt, bei welchem die Trübung plötzlich verschwindet und die Mischung klar wird, indem sich die Klümpchen an die Wände des Gefässes ansetzen. Man filtrirt nun und krystallisirt den festen Rückstand wiederholt aus Alkohol von 66 pCt. um, in welchem er sich beim Erhitzen leicht löst. In reinem Zustande scheidet sich beim Erkalten eine gallertartige Masse von langen, seideglänzenden Nadeln von äusserster Zartheit aus, welche erst durch längeres Erhitzen auf 100° trocken werden. Sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht in Alkohol, Aether oder Eisessig und schmelzen bei 120—121° unter theilweiser Zersetzung. Analysirt gaben sie folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}Br_3N_2O$
C	26.65	26.79
H	2.95	2.73
Br	59.36	59.55.

Wir haben hier also augenscheinlich ein Trisubstitutionsprodukt des Amids vor uns, welchem folgende Constitution zukommt:



Engt man das Filtrat dieses Körpers auf dem Wasserbade ein, so entweicht viel Bromwasserstoffsäure und es bleibt ein krystallisirter Körper zurück, welcher leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt werden kann und harte, durchsichtige Krystalle bildet, die unter Zersetzung bei 197° schmelzen. Er löst sich leicht in kalten Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Beim Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung auf dem Wasserbade bleibt ein Rückstand, welcher der ursprüngliche Körper zu sein scheint, obgleich er noch etwas Ammoniak enthält. Er ist wahrscheinlich keine wirkliche Säure. — Beim Kochen mit fixen Alkalien wird er vollständig zersetzt und man erhält Aethylamin, Alkalibromid, Oxal-

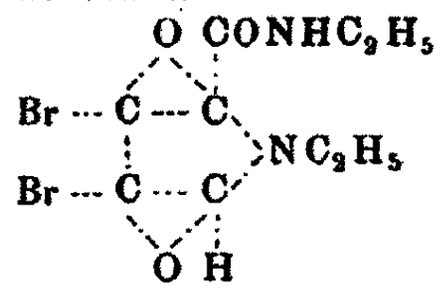
säure und andere noch nicht näher untersuchte Körper. Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{12}Br_2N_2O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	30.42	30.42
H	3.64	3.37
Br	44.87	45.07
N	7.80	7.88.

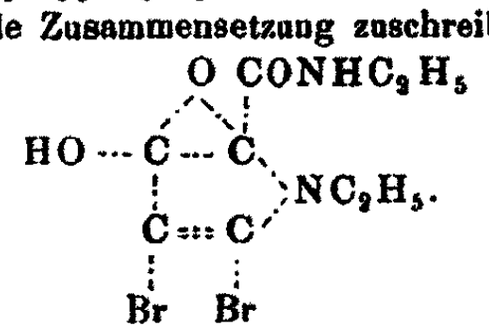
Man erhält diesen Körper auch quantitativ aus dem oben erwähnten Tribromsubstitutionsprodukt durch Behandlung desselben mit Bromwasser:

$$C_9H_{11}Br_3N_2O + Br_2 + 2H_2O = C_9H_{12}Br_2N_2O_3 + 3HBr.$$

Da dieser Körper sowohl bei der Einwirkung von Säuren wie von Alkalien Aethylamin liefert, so ist es aus diesem Grunde wahrscheinlich, dass er die Gruppe ($CONHC_2H_5$) unverändert enthält. Es kommt ihm vielleicht die Constitution



zu. Aber seine Eigenschaften, und besonders seine leichte Bildung aus dem Körper $C_9H_{11}Br_3N_2O$ lassen sich leicht erklären, wenn wir ihm die folgende Zusammensetzung zuschreiben:



Bei der Addition des Sauerstoffatoms ist ein Bromatom losgelöst worden und an seine Stelle durch Einwirkung von Wasser die HO-Gruppe getreten.

Ich beabsichtige das Studium dieses Körpers fortzusetzen.

Auch Dimethylcarbopyrrolamid, $C_4H_3N(CH_3)CONHCH_3$, liefert beim Behandeln mit Bromwasser zwei Produkte. Das eine habe ich nicht isoliren können, da mir nur eine geringe Menge des Amids zur Verfügung stand, aber die zweite oxydirte Verbindung konnte ich ebenso leicht wie ihr Aethylanalogon, dem es in Krystallform, Löslichkeit u. s. w. ähnelt, erhalten. Sie schmilzt bei 204° bis 205° und ergaben Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Brombestimmungen mit der Formel $C_7H_8Br_2N_2O_3$ übereinstimmende Resultate.

London, Universitäts-Laboratorium.

478. F. V. Spitzer: Ueber ein vom Campher derivirendes Camphen und die Synthese seiner Homologen.

[Die ausführliche Mittheilung wurde der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften am 11. Juli vorgelegt.]

(Eingegangen am 17. October.)

I. Ueber Camphen.

Wie früher gezeigt wurde (diese Ber. X, 1034) entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Campherbichorid mit Natrium ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher wegen seiner directen Abstammung vom Campher als eigentliches Camphen bezeichnet werden mag. Ich beschränkte mich damals darauf die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes durch Analyse und Dampfdichte festzustellen, ohne auf die Eigenschaften desselben einzugehen. In folgendem gebe ich die Beschreibung des Camphens, dass aus dem bei 155—155.5° C. schmelzenden Campherbichlorid erhalten wurde. Dieses auf die bereits in der erwähnten Abhandlung ausführlich beschriebene Weise mit Natrium behandelt, lieferte ein Reactionsprodukt, welches bei 159° C. zu sieden begann, wobei bis 163° der Hauptmenge nach eine im Kühlrohr krystallisirende Partie überging. Von 163—175° ging wenig halbfestes, von 175—240° flüssiges Produkt in geringer Menge über, während ein nicht unbeträchtlicher über 240° C. siedender syrupdicker Rückstand hinterblieb. Der Siedepunkt der krystallisirenden Verbindung blieb nach viermaligem Destilliren constant, ohne dass eine niedriger siedende Partie auftrat, und der Schmelzpunkt derselben lag gegen 52—54° C. Die Krystalle wurden, um noch etwa anhaftende flüssige Produkte zu entfernen, zwischen Leinwand und Papier gepresst, worauf der Schmelzpunkt auf 57° C stieg. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C	88.23 pCt.	87.85 pCt.
H	11.77 -	12.26 -
	100.00 pCt.	100.11 pCt.

Das Camphen aus hochschmelzendem Campherbichlorid bildet beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande, eine farblose, durchscheinende, im Aussehen dem Eis ähnliche, aus einer ätherischen Lösung ausgeschieden, eine blendend weisse Krystallmasse. Bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 752.2 mm zeigt es den constanten Siedepunkt von 158.9—159.9° C. (Correctur für den Quecksilberfaden inbegriffen) und schmilzt bei 57.5—58.8° C., während der Erstarrungspunkt bei 57.5° C. gefunden wurde. Das Camphen ist bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht flüchtig, in Alkohol, Aether etc. sehr leicht löslich. Das spec. Gew. wurde bei 99.84° C. 0.8345 bestimmt. Das Verhalten gegen polarisches Licht wurde mit dem

Camphen selbst in geschmolzenem Zustande ausgeführt, indem um eine mit Camphen gefüllte Röhre ein Bleirohr gewickelt war, durch welches während der Bestimmung Wasserdampf geleitet wurde. Bei einer Flüssigkeitssäule von 100.3 mm und der Temperatur von 83—84° C. ergab sich eine Drehung der Polarisationsebene um 55.14° nach rechts. Das Camphen liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt ein über 150° C. schmelzendes Additionsprodukt $C_{10}H_{16} . HCl$, das noch nicht näher untersucht ist. Es spaltet, mit Wasser erwärmt, unter Rückbildung von Camphen (das wieder mit dem ursprünglichen Camphen verglichen werden soll) leicht Salzsäure ab.

Diese Verhältnisse, so auch die Oxydationsprodukte des Camphens hoffe ich bald in einer folgenden Mittheilung angeben zu können. In derselben Richtung soll auch das aus dem niedrig schmelzenden Campherbichlorid erhaltene Camphen untersucht worden. Ehe ich das reine, hochschmelzende Campherbichlorid isolirt hatte, wurde zur Darstellung von Camphen ein nach Pfaundler's Angaben erhaltenes Campherchlorid angewandt. Bei der Destillation des daraus gewonnenen Kohlenwasserstoffes, wurde eine verhältnissmässig geringe Menge einer bereits gegen 150° C. (uncor.) siedenden Partie isolirt, während die Hauptmenge gegen 155—158° (uncor.) überdestillirte. Diese im Siedepunkt wenig verschiedenen Fractionen zeigten bedeutende Differenzen im Schmelzpunkt; während die höher siedende Partie bei 55—59° (uncor.) schmolz, war dies bei der niedriger siedenden Fraction erst gegen 83° C. (uncor.) der Fall. In der Zusammensetzung konnte kein Unterschied festgestellt werden, so dass man wohl auf die Gegenwart isomerer Verbindungen schliessen muss. Es wird nun nachzuweisen sein, in wiefern die Ursache derselben in der Beschaffenheit des Ausgangskörpers zu suchen ist. Die Gegenwart eines isomeren Campherbichlorides oder ein Gehalt von Monochlorid könnten zur Bildung isomerer Camphene Veranlassung geben.

II. Ueber die Homologen des Camphens.

Um zu Homologen der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ zu gelangen, schlug mir vor zwei Jahren Hrn. Prof. V. Meyer in Zürich vor, in Gemeinschaft mit ihm Versuche auszuführen, die bezwecken sollten in dem von Pfaundler beschriebenen Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}Cl$, das Chlor durch Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen. Das Camphermonochlorid wurde auf die von Pfaundler beschriebene Weise dargestellt, jedoch nicht weiter untersucht und auf die bereits beschriebene Weise (diese Berichte IX, 877) mit Jodäthyl und Natrium behandelt. Wir beschrieben damals das bei disser Reaction entstehende krystallinische Produkt als äthylirtes Terpen, von dem sich jedoch im Verlaufe der weiteren Untersuchungen [1]) herausgestellt hat, dass es Camphen war,

[1]) Diese Berichte X, 1084, 990.

welches aus Campherchlorid auch ohne Anwendung von Aethyljodid entsteht. Die Aufgabe Homologe des Camphens darzustellen, blieb noch zu lösen übrig. Ich habe die weitere Bearbeitung dieses Themas, nachdem sich Herr Prof. Meyer damit in der freundlichsten Weise einverstanden erklärt hat, hier selbständig übernommen. Da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, das von Pfaundler beschriebene Campher-monochlorid $C_{10}H_{15}Cl$ zu isoliren, stellte ich die folgenden Versuche an, welche das bei 155 — 155.5° schmelzende Campherbichlorid als Ausgangspunkt nahmen. Es gelang wirklich daraus mit Umgehung der Reindarstellung der Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$, die Homologen des Camphens zu gewinnen.

Aethyl-Camphen.

Zur Gewinnung dieses homologen Kohlenwasserstoffes wurde das Campherchlorid auf die bereits von mir in der früher erwähnten Abhandlung (diese Berichte X, 1039) beschriebene Weise, mit Jodäthyl und Natrium behandelt; ich wende mich daher sogleich zur Beschreibung des Reactionsproduktes. Im ätherischen Auszug desselben wurde der Aether auf dem Wasserbade verdampft und hierauf destillirt. Bei 155° C. kam, nachdem der Aether vollständig verjagt war, die Substanz zum Sieden; es destillirte bis 175° eine im Kühlrohr vollständig oder theilweise erstarrende Partie über, von 175—230° wurde eine grössere Menge flüssiger Produkte aufgefangen, während ein über 230° C siedender, harzartiger Rückstand zurückblieb. Nach oftmaligem fractionirten Destilliren sammelte sich gegen 157 — 161° C. (uncorr.) ein krystallinisch erstarrendes, bei 196—200° C. (uncorr.) ein flüssiges Produkt an, während die zwischen 5° aufgefangenen Mittelfractionen bis 175° C. theilweise erstarrten, von da ab Flüssigkeiten bildeten; das krystallinische Produkt erwies sich als Camphen, das sich, wie vorauszusehen war, aus dem Campherchlorid in nicht unbedeutender Menge gebildet hatte, während in dem sich in der Hauptmenge angesammelten flüssigen Produkt wirklich dessen gewünschtes Homologes gefunden wurde. Die analytische Untersuchung ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{15}.C_2H_5 = C_{12}H_{20}$	Gefunden	
C	87.8 pCt.	87.57	87.42 pCt.
H	12.2 -	12.86	13.01 -

Die Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer mit Quecksilber ausgeführt ergab:

Berechnet für $C_{12}H_{20}$	Gefunden	
5.670	5.577	5.52

Das Aethyl-Camphen bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von terpentinölartigen Geruch, die bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 742.1 mm den Siedepunkt von 197.9—199.9° C.

(Correctur für den Quecksilberfaden inbegriffen) zeigt. Die Substanz ist ebenfalls bereits bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig, das spec. Gewicht wurde bei 20° C. 0.8709 gefunden. Zur Bestimmung des Verhaltens gegen polarisches Licht, musste, da die reine Substanz nicht ausreichte, etwas von einer um ca. 2—4° niedriger siedenden Fraction zugefügt werden. Bei einer Flüssigkeitssäule von 58.0 mm wurde eine Drehung der Polarisationsebene um 3.6° nach rechts beobachtet.

Isobutyl-Camphen

wurde aus Campherchlorid durch Behandeln mit Natrium und dem bei 121° C. siedenden Gährungsbutyljodür erhalten. Neben Camphen wurde bei dieser Reaction in grösserer Menge ein bei 220—228° C. siedendes flüssiges Produkt beobachtet. Die Analyse der bei 225—228° C. siedenden Substanz ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{15}C_4H_9 = C_{14}H_{24}$	Gefunden	
C	87.5 pCt.	87.09	87.02 pCt.
H	12.5 -	13.16	13.18 -

Dampfdichte:

Berechnet für $C_{14}H_{24}$	Gefunden	
6.639	6.437	6.628

Das Isobutyl-Camphen bildet ebenfalls eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Terpentinöl erinnert, und die sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verflüchtigt. Der Siedepunkt derselben wurde bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 750.4 mm bei 228—229° C. (Correctur für den Quecksilberfaden inbegriffen) gefunden. Das spec. Gewicht ergab sich bei 20° C. 0.8614. Bei einer Flüssigkeitssäule von 58.0 mm und der Temperatur von 20° C. wurde eine Drehung der Polarisationsebene um 3.7° nach links beobachtet. Es soll den Gegenstand der nächsten Untersuchungen bilden, ob diese homologen Camphene, die den Terpenen eigenthümlichen Reactionen zeigen resp. in wie weit sie bei denselben modificirt erscheinen.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben.

---

479. F. V. Spitzer: Zur Kenntniss der Campherchloride.

[Die ausführliche Mittheilung wurde der kaiserl. Akademie der Wissenschaften am 11. Juli vorgelegt.]

(Eingegangen am 17. October.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XI, 363) habe ich angezeigt, dass, wenn beim Beginn und während des Verlaufes der Reaction die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher so geleitet wird, dass keine Temperaturerhöhung eintreten kann, ein

Campherbichlorid entsteht, welches sich durch seinen hohen Schmelzpunkt von dem früher von Pfaundler beschriebenen Campherbichlorid wesentlich unterscheidet. Zur Darstellung wurde das Verhältniss von $1\frac{1}{2}$ Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Campher gewählt. Der Campher wurde in kleinen Portionen von Zeit zu Zeit unter Abkühlung mit Eiswasser in das Phosphorchlorid eingetragen und das Gemenge hierauf zur vollständigen Umwandlung des Camphers 12—14 Tage, stets von Kühlwasser umgeben, unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Das auf diese Weise gewonnene Reactionsprodukt bildet ein gelblich gefärbtes Oel, in welchem am Boden des Gefässes sich noch unzersetztes Phosphorchlorid befindet. Es wurde hierauf mit Wasser gefällt und gewaschen; dabei resultirte eine weisse, knetbare Masse, die sich als ziemlich reines Campherbichlorid erwies. Da bei der Reaction Salzsäure nur in untergeordneter Menge auftrat, wäre die Bildung des Chlorides durch folgende Gleichung zu versinnlichen:

$$C_{10}H_{16}O + PCl_5 = POCl_3 + C_{10}H_{16}Cl_2.$$

Die Substanz wurde aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, wobei die beiden ersten Fractionen den gleichen Schmelzpunkt zeigten, während derselbe bei der dritten Fraction etwas niedriger erschien.

Die Analyse der ersten Fraction ergab:

	Ber. f. $C_{10}H_{16}Cl_2$	Gefunden	
C	57.97 pCt.	57.42 pCt.	58.10 pCt.
H	7.73 -	7.5 -	7.82 -
Cl	34.29 -	34.42 -	34.25 -

Dieses Campherbichlorid löst sich ziemlich leicht in Alkohol, aus welcher Lösung es in schneeweissen, federförmig zerschlitzten Nadeln krystallisirt. In Aether ist es sehr leicht löslich; es gelingt, aus einer concentrirten Lösung grosse, schön ausgebildete, farblose Krystalle zu erhalten. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 155—155.5° C., jedoch erscheint derselbe bereits nach mehrtägigem Stehen der Substanz, wohl in Folge einer geringen Zersetzung etwas gedrückt[1]). Die Substanz spaltet, besonders in nicht ganz trockenem Zustande aufbewahrt, sehr leicht Salzsäure ab. Die Untersuchung des Verhaltens gegen polarisirtes Licht ergab folgendes. Eine Lösung in Essig-

[1]) Zur Bestimmung des Schmelzpunktes muss das Chlorid in ungeschmolzenem Zustande in das Röhrchen gebracht werden. Beim Schmelzen entweichen Gasblasen (wohl Salzsäure); eine so wieder erkaltete Substanz nochmals zum Schmelzen gebracht, zeigt einen nicht unwesentlich niedrigeren Schmelzpunkt.

Um das Campherchlorid zu trocknen, ist wegen der leichten Zersetzlichkeit in feuchtem Zustande ein längeres Stehen über einer Trockensubstanz nicht zulässig, es wurde daher eine ätherische Lösung sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf der Aether durch Ueberleiten eines warmen Luftstromes verjagt.

Zum Umkrystallisiren wurde, um eine Zersetzung durch Wärme zu vermeiden, als Lösungsmittel Alkohol-Aether gewählt.

äther vom spec. Gew. 0.9279, wobei in 1 g der Lösung 0.2234 g Campherchlorid enthalten waren, bewirkte bei einer Flüssigkeitssäule von 200.7 mm eine Drehung der Polarisationsebene um 7.4° nach links. Wie bereits in der vorläufigen Mittheilung erwähnt wurde, spaltet dieses Champherbichlorid, mit Wasser behandelt, leicht Salzsäure ab. Die Untersuchung des dabei entstehenden Produktes ist jedoch noch nicht abgeschlossen und möge dieselbe wie auch die Untersuchung der nach Pfaundler's Angaben enthaltenen Produkte, einer folgenden Mittheilung vorbehalten bleiben.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben.

---

480. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 16. October.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Buchler über die von Hrn. Hesse als Homocinchonidin bezeichnete Base ausgeführt habe, sind wir zu einigen überraschenden Resultaten gelangt, welche ein ganz neues Feld für das Studium zunächst der Chinaalkaloide, dann aber auch der sogenannten Nitrilbasen überhaupt eröffnen. In Betreff der neuerdings von den HH. Skraup und O. Hesse (diese Ber. XI, 1519 und 1521) ventilirten Frage nach der Identität resp. Verschiedenheit des Cinchonidin's und Homocinchonidin's möchte ich mich vor der Hand noch einer entschiedenen Meinungsäusserung enthalten. Wir hatten allerdings ursprünglich die Absicht, durch die Untersuchung der Alkylhalogenverbindungen gerade zur Entscheidung dieser Frage einen Beitrag zu liefern, wurden aber durch uns interessanter erscheinende Beobachtungen davon abgezogen. — Es genüge, zu erwähnen, dass die von uns zunächst untersuchte Base von Hrn. Buchler aus einem von der Braunschweiger Chininfabrik bezogenem Rohmaterial durch wiederholtes Umkrystallisiren dargestellt war, der Art, dass die Krystallisationen so lange wiederholt und die ausgebildeten prismatischen Krystalle aus der jedesmal gallertartig erstarrten Masse so lange ausgelesen wurden, bis eben keine solche mehr wahrgenommen werden konnten. Das in reiner Gallertform erhaltene schwefelsaure Salz wurde sodann durch Umsetzung mit der entsprechenden Menge Chlorbarium in das salzsaure Salz übergeführt, und aus diesem nach dem Entfärben mit Thierkohle die Base durch Ammoniak ausgefällt und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Die Base, die in schönen, grossen, farblosen, glasglänzenden Krystallen erhalten wird, schmilzt bei 203 bis 205° C. [1]) (uncorr.). Die von Hrn. Buchler mit derselben aus-

[1]) Dieser Schmelzpunkt stimmt in verdächtiger Weise mit dem von O. Hesse für das Chinchonidin angegebenen Schmelzpunkt 206.5° C. (corr.) (s. Neues Handwörterb. II, 705). — Nicht weniger spricht für die Identität beider Basen die neuer-

geführten Analysen ergeben evident die von Hrn. Hesse für das Homocinchonidin aufgestellte Formel: $C_{19}H_{22}N_2O$, denn:

	Berechnet	Gefunden	
C	77.57	77.3	77.46
H	7.48	7.8	7.6
N	9.52	9.5	9.9
O	5.43	—	—

Mit 1 Mol. Jodäthyl verbindet sich unsere Base verhältnissmässig leicht; sowohl in der Kälte bei etwa eintägigem Stehen des Gemisches, als noch leichter beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Mischung. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht, in Aether gar nicht löslich. Sie krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die bei 261° C. unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Die von Hrn. Buchler ausgeführten Analysen der bei 105° C. ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz ergaben:

C 56.23 pCt. H 6.1 pCt. J 28.16 pCt.,

während die Formel $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ verlangt:

C 56.0 pCt. H 6.0 pCt. J 28.22 pCt.

Mit Silbersalzen setzt sich die Verbindung leicht unter Abscheidung von Jodsilber um, während die den Säuren der ersteren entsprechenden Salze der äthylirten Ammoniumbase entstehen. Durch Silberoxyd entsteht aus der Jodäthylverbindung eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krystallisirende, mit Begierde Kohlensäure anziehende Base, die alle Eigenschaften eines quaternären Ammoniumoxydes besitzt. Von dieser Base wurde bis jetzt nur das salzsaure Platindoppelsalz analysirt, welches, in der Kälte gefällt, der Formel:

$$C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4 = 2\,H_2O$$

entsprechend zusammengesetzt ist, also 2 Mol. Krystallwasser enthält, von denen eins bei 105° C., das zweite dagegen erst bei 150° C. entweicht.

Gefunden beim Trocknen bei 105° C. = 2.5 pCt. H_2O.
- - - - 150° C. = 5.1 pCt. H_2O.

Berechnet für den Verlust von 1 H_2O = 2.4 pCt.;
- - - - - 2 H_2O = 4.7 pCt.;

das bei 105° C. getrocknete Salz hinterliess 26.2 pCt. Pt; während die Formel: $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$: 26.26 pCt. Pt verlangt.

Durch verdünnte Säuren wird die Jodäthylverbindung, je nach den Mengen und Concentrationen derselben, mehr oder weniger schnell unter Abscheidung eines rothbraunen, nach dem Trocknen Metall-

---

dings von mir beobachtete Thatsache, dass die gereinigte, aus dem gallertartigen schwefelsauren Salz abgeschiedene Base nach dem Neutralisiren mit reiner Schwefelsäure ein je nach Umständen bald in prachtvollen, grossen, prismatischen Krystallen, bald in nadelförmigen Krystallen anschiessendes Salz liefert! —

glanz annehmenden Niederschlags zersetzt. Dieser Niederschlag ist das Perjodid von der Formel: $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5J . J_2$, wie es auch beim Versetzen der wässrigen Lösung der Jodäthylverbindung mit einer Jodlösung ausfällt:

Berechnet für die gegebene Formel: 53.98 pCt. J.
Gefunden - - - - 53.75 pCt. J.

Daneben entstehen bei der Einwirkung der verdünnten Säuren deren Salze mit der oben beschriebenen Ammoniumbase und für die Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure konnte beim Eindampfen der wässrigen Lösung deutlich der Geruch nach schwefliger Säure nachgewiesen werden, so dass sich, wenn man der Kürze halber die Base mit X bezeichnet, die Umsetzung mit Schwefelsäure in folgender Gleichung ausdrücken lässt:

$$3(X.C_2H_5J) + H_2SO_4 = X.C_2H_5J.J_2 + (X.C_2H_5)_2.SO_4 + H_2,$$

wobei nun weiter die 2 freiwerdenden H Atome eine Reduction eines Theiles der überschüssigen Schwefelsäure bewirken.

Stimmt soweit also unsere Base in dem Verhalten ihrer Jodäthylverbindung mit den anderen Alkaloiden der Chinarinde vollkommen überein, so zeigt sich nach einer andern Richtung hin eine den bis jetzt bekannten Thatsachen gegenüber sehr bemerkenswerthe Reaction. Kocht man nämlich ihre Jodäthylverbindung mit Kalilauge, so ist auch bei Anwendung verdünnter Lösungen eine zersetzende Einwirkung der letzteren nicht zu verkennen und es gelingt schon nach verhältnissmässig nicht einmal langem Sieden durch Schütteln mit Aether wenigstens geringe Mengen einer Substanz auszuziehen, die sich sofort als eine neue Base charakterisirt. Wendet man concentrirte Kalilauge an, so genügt etwa 6- bis 8stündiges Kochen, um die vollständige Zersetzung auch grösserer Mengen der Jodäthylverbindung zu erzielen; die Krystalle der letztern, die anfangs nur zusammenbacken und schwerer als die Lauge in dieser Form zu Boden sinken, sind dann in ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel verwandelt, welches von Aether vollständig aufgenommen wird. Nach dem Eindunsten der abgehobenen ätherischen Lösung hinterbleibt eine nach einigen Tagen krystallinisch erstarrende Masse, aus der durch Abpressen, Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist und Entfärben mittelst Thierkohle leicht die neue Base rein erhalten werden kann. In Wasser unlöslich, wird sie von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. leicht aufgenommen und sie krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen, glänzenden, weissen Nadeln, die wasserfrei sind und bei 90 bis 91° C. unzersetzt schmelzen. Verschiedene Analysen ergaben:

C	78.6	78.4	pCt.
H	8.4	8.43	-
N	8.89	—	

Es führen diese Zahlen zu der Formel $C_{21}H_{26}N_2O$, welche verlangt:

C	78.2 pCt.
H	8.1 -
N	8.7 -

Da die Base sich also in ihrer Zusammensetzung von der ursprünglichen Base um C_2H_4 unterscheidet, nennen wir sie vor der Hand: Aethylhomocinchonidin. Mit verdünnten Säuren bildet sie leicht lösliche, schwer krystallisirende, neutrale Salze, aus deren Lösung durch Ammoniak die freie Base gefällt wird. — Wir haben bis jetzt nur das Platinchloriddoppelsalz untersucht, das nach der Formel $C_{21}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ zusammengesetzt, also mit dem oben erwähnten Doppelsalz der Ammoniumbase isomer, durch den Gehalt an Krystallwasser wie durch seine Form aber wesentlich von demselben unterschieden ist. Während das letztere nämlich, wenn krystallisirt, in prismatischer Form erhalten wird, bildet diese Verbindung deutlich unter dem Mikroskop erkennbare, gelbe Blättchen.

Mit Jodäthyl bildet die neue Base wieder leicht eine in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 236° C. unter Zersetzung schmilzt. Eine Jodbestimmung ergab 26.59 pCt. J, während die Formel $C_{21}H_{26}N_2O.C_2H_5J$ 26.51 pCt. J verlangt.

Ich beabsichtige zunächst, das Verhalten dieser Verbindung gegen Kalilauge studiren und andererseits die ihr entsprechende Ammoniumbase durch Umsetzung mit Silberoxyd darstellen zu lassen.

Es wird nicht auffallen, dass ich nach diesen Beobachtungen nicht nur die Jodäthylverbindungen der anderen Chinaalkaloide in Betreff ihrer Umsetzungsfähigkeit mit Kali zu prüfen angefangen habe, sondern dass ich neben noch anderen, als tertiäre Ammoniakbasen angesprochenen Alkaloiden vor Allem eine grössere Zahl der verschiedensten, synthetisch dargestellten, quaternären Ammoniumjodide in die Untersuchung gezogen habe. — In ersterer Hinsicht kann ich schon jetzt mittheilen, dass alle Chinaalkaloide, trotz der früheren gegensätzlichen Angaben, in dem Verhalten ihrer Jodäthylverbindungen gegen Kali mit dem Obenbeschriebenen übereinstimmen. Aethylchinin und Aethylcinchonin sind bereits in reinem Zustand dargestellt. — Aber auch in letzterer Hinsicht versprechen die angestellten Vorversuche äusserst interessante Resultate, denn während solche Ammoniumjodide, wie Tetramethylammoniumjodid etc., der alten Regel entsprechend, auch bei lange anhaltendem Kochen mit ganz concentrirter Kalilauge absolut keine Veränderung erleiden, sind andere, die einen aromatischen Rest enthalten, wie z. B. Phenyltrimethylammoniumjodid, entschieden nicht von gleicher Beständigkeit und wieder andere, die einen sogenannten

ungesättigten Rest enthalten, wie Allyltrimethylammoniumjodid, zeigen ebenfalls ein abweichendes Verhalten. Scheinen nun diese Beobachtungen auch darauf hinzuweisen, dass die eigenthümliche, doppelte Umsetzungsfähigkeit der Alkylhalogenverbindungen der Chinaalkaloide gegen Silberoxyd und Kalihydrat durch die Structur der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffkerne bedingt sein möchte, so ist es doch andererseits nicht unmöglich, dass auch das zweite in ihrem Molekül enthaltene Stickstoffatom eine wesentliche Rolle dabei spielt. Aus dieser Ueberlegung werde ich nicht ermangeln, eine Reihe synthetisch dargestellter Diamine der verschiedensten Structuren in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. — Denn dass die Chinaalkaloide wirklich als Diamine aufgefasst werden müssen, das geht wohl schon aus der Existenz ihrer sogenannten saueren Salze hervor, aber neuerdings ist es uns gelungen, einen weiteren Beweis in diesem Sinne zu liefern. Es gelingt nämlich leicht, Verbindungen mit 2 Molekülen Alkylhalogenen herzustellen, wenn man die Basen mit einem Ueberschuss der letzteren in verschlossenen Röhren einige Zeit auf höhere Temperatur erhitzt; in einigen Fällen sogar, wenn man solche Gemische längere Zeit in verstopften Gefässen sich selbst überlässt. Auf die letztere Weise haben wir z. B. die Dijodäthylverbindung des sogenannten Homocinchonidins zuerst erhalten in prachtvoll goldgelben, durchsichtigen Krystallen. Diese schmelzen bei 255° C. unter Zersetzung, lösen sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und sind in Aether unlöslich. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das sie bei 105° C. verlieren. — Die Analysen ergaben:

C = 44.6 pCt. — H = 5.4 pCt. — J = 40.4 pCt. — H_2O = 3.0 pCt.[1])

Die Formel: $C_{19}H_{22}N_2O.2.C_2H_5J + H_2O$ verlangt:

C = 44.23 pCt. — H = 5.13 pCt. — J = 40.7 pCt. — H_2O = 2.89 pCt.

Durch Behandeln der wässrigen Lösung dieser Verbindung mit Silberoxyd wird alles Jod als Jodsilber gefällt, während eine in Wasser äusserst leicht lösliche Base entsteht, von der wir es noch dahingestellt sein lassen müssen, ob sie wirklich ein zweifaches Ammoniumoxydhydrat repräsentirt. Auch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge entzieht der Dijodäthylverbindung alles Jod, während ein brauner, ölartiger Körper gebildet wird, der aber noch keiner weiteren Untersuchung unterzogen werden konnte.

Auch das Cinchonin (Schmelzp. 153° C.) giebt mit Leichtigkeit eine derartige Dijodäthylverbindung, die in den prachtvollsten, bernsteingelben Krystallen aus wässriger Lösung anschiesst und in gleicher

[1]) Es wurde die nicht entwässerte Substanz verbrannt und von den bei der Verbrennung erhaltenen 5.7 pCt. H 0.8 pCt. für das besonders in Rechnung gebrachte, durch eine besondere Analyse bestimmte Krystallwasser abgezogen.

Weise die obengenannten Umsetzungen zeigt. — Alle diese Verbindungen werde ich im bevorstehenden Semester in grösseren Mengen darstellen lassen und ich behalte mir hiermit deren eingehendere Untersuchung vor.

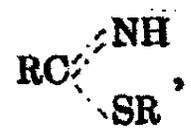
Freiburg i. B., October 1878.

---

481. A. Pinner u. Fr. Klein: Ueber Imidothioäther

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

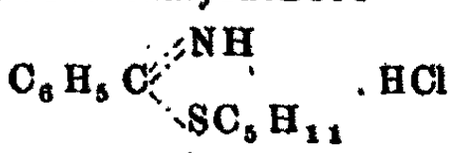
Die im letzten Hefte der Berichte (S. 1590) von Hrn. Wallach publicirte Abhandlung „Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen" veranlasst uns, schon jetzt mitzutheilen, dass die Imidothioäther,



sich in gleicher Reaction und mit gleicher Leichtigkeit gewinnen lassen, wie die Imidoäther.

Leitet man Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente irgend eines Nitrils und irgend eines Mercaptans, so wird das Gas reichlich absorbirt und nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einer schönen Krystallmasse, welche das salzsaure Salz des Imidothioäthers ist.

Auf diese Weise haben wir aus Benzonitril und Amylmercaptan das Salz des Benzimidothiamyläthers



dargestellt, eine geruchlose, in weissen, platten Nadeln krystallisirende Verbindung, welche mit Natronlauge zersetzt die freie Base als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit liefert.

Diese schon vor längerer Zeit dargestellten Verbindungen haben wir, da wir mit dem genaueren Studium der eigentlichen Imidoäther vollauf beschäftigt waren, bis jetzt noch nicht eingehender untersucht, hoffen jedoch über das Verhalten dieser neuen Körperklasse demnächst Mittheilung machen zu können.

Correspondenzen.

482. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 193) veröffentlicht Hr. Wallach seine als vorläufige Mittheilungen den Mitgliedern der chem. Ges. bereits bekannt gegebenen Untersuchungen über Chloralid und chloralidartige Verbindungen ausführlich und in geschlossenem Rahmen.

Hr. W. Heintz beschreibt die Einwirkung von Benzaldehyd auf oxalsaures Diacetonamin, die in derselben Weise erfolgt, wie die früher von ihm studirte Reaction zwischen Acetaldehyd und demselben Oxalat. Es entsteht beim Kochen der beiden in Weingeist gelösten Verbindungen unter Wasseraustritt das Benzaldiacetonamin $C_{13}H_{17}NO$ als Oxalat, aus welchem durch conc. Kalilauge und Ausschütteln mit Aether die in Wasser schwer lösliche, bei 61° schmelzende, bei 230° unter theilweiser Zersetzung siedende freie Base, sowie das Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat und Platindoppelsalz dargestellt wurden.

Hr. E. Schmidt hat nachgewiesen, dass die von Reichardt in verschiedenen Mercurialisarten nachgewiesene Base, welche von demselben als dem Methylamin sehr ähnlich, doch in mancherlei Beziehung von ihm verschieden gefunden und Mercurialin genannt worden war, identisch sei mit Methylamin.

Mit Hrn. Sachtleben gemeinschaftlich hat Hr. Schmidt ferner aus der künstlich aus Isobutylcyanid dargestellten inactiven Valeriansäure, von welcher sie eine Reihe von Salzen untersucht haben, die Bromvaleriansäure und aus dieser mittelst Kaliumhydrat die Oxyvaleriansäure bereitet, um durch Wasserabspaltung aus ihr eine Angelicasäure darzustellen. Letztere Reaction haben sie jedoch nicht ausführen können. Sie bestätigen bei der eingehenderen Untersuchung dieser Oxyvaleriansäure die früheren Angaben von Clark und Fittig und von Ley und Popoff. Neu dargestellt haben sie den Aethyläther, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl, der eine farblose, bei 175° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit ist, und das Valerolactid $C_5H_8O_2$, welches sie durch mehrstündiges Erhitzen der Oxyvaleriansäure auf 200° und nachherige Destillation als bei etwa 220—240° übergehende, schnell erstarrende Masse erhalten haben. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist bildet es feine, weisse, bei 136° schmelzende Nadeln, ist in kaltem Wasser unlöslich, schmilzt in kochendem Wasser ohne sich weiter zu verändern, und ist leicht löslich in Weingeist und Aether.

Unter Leitung des Hrn. R. Fittig hat Hr. A. Schmitz die früher von Hrn. Fittig ausgeführte Untersuchung über Phenanthren in einer eingehenderen Bearbeitung der Derivate des Diphenylenketons und der Phenylbenzoësäure fortgesetzt. Das Diphenylenketon wird durch chromsaures Kali und Schwefelsäure im Wesentlichen vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt, nur geringe Mengen Benzoësäure konnten als Oxydationsprodukt ausserdem noch nachgewiesen werden. Durch Schmelzen mit Kali entsteht die Phenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_2$, die schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Weingeist, in kleinen, wasserhellen, bei 110—111° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bariumsalz, welches sich zur Reindarstellung der Säure gut eignet, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, ist in der Hitze nicht reichlicher löslich als in der Kälte und bildet in der Kälte leicht übersättigte Lösungen. Das Calciumsalz krystallisirt mit $2H_2O$, das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in wasserhellen, sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in mässig conc. Kalilauge löslichen Prismen. Das Silbersalz bildet farblose, am Licht sich etwas bräunende Nadeln. Der Aethyläther $C_{13}H_9O_2C_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Lösung der Säure erhalten, ist ein bei —20° noch nicht erstarrendes, bei 300—305° siedendes, dickes, farbloses Oel. Durch Eintragen der Phenylbenzoësäure in rauchende Salpetersäure erhält man die Nitroverbindung $C_{13}H_8(NO_2)_2O_2$, die durch Ueberführung in das Bariumsalz gereinigt wird. Sie bildet monosymmetrische Krystalle, schmilzt bei 221—222°, ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Weingeist leicht löslich. Das Bariumsalz ist wasserfrei, leicht löslich und krystallisirt in warzenförmigen Massen. Ihm ähnlich verhält sich das Calciumsalz. Von Oxydationsmitteln wird die Nitrophenylbenzoësäure entweder gar nicht angegriffen oder vollständig verbrannt. Beim Schmelzen mit Kali wird die Säure in Diphenyl und Kohlensäure zerlegt.

Hr. J. Hummel hat unter derselben Leitung die Diphensäure eingehender studirt. Der Aethyläther, $C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$, in gebräuchlicher Weise dargestellt, bildet farblose, glänzende Würfel und schmilzt bei 42°, besitzt jedoch grosse Neigung, als dickes Oel sich abzuscheiden. Durch Chromsäure wird die Diphensäure völlig verbrannt, Salpetersäure und Kaliumpermanganat sind ohne Einwirkung. Mit rauchender Salpetersäure giebt sie eine Dinitrodiphensäure, $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4 + H_2O$, welche durch Ueberführung in das Barytsalz gereinigt, in langen, gelblichen Nadeln krystallisirt, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, bei 150—160° ihr Krystallwasser abgiebt und dabei weiss wird und dann bei 248—249° schmilzt. Das Bariumsalz $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4Ba + 6H_2O$ krystallisirt in büschelförmigen Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

Die Säure ist identisch mit der von Struve aus dem Phenanthrenchinon erhaltenen (Ber. X, 75). In Gemeinschaft mit Hrn. A. Schmitz hat Hr. Fittig das aus Diphenylenketon durch Destillation mit Zinkstaub von ihm früher erhaltene Diphenylenmethan genauer studirt und die Identität desselben mit dem von Berthelot aufgefundenen und von Barbier genauer beschriebenen Fluoren nachgewiesen. Das Diphenylenmethan schmilzt bei 112—113° und siedet bei 294—295°. Die Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 79—80°. Das Dibromid $C_{13}H_8Br_2$ schmilzt bei 162—163°. Es ist dimorph und scheint in der einen Form nur dann zu krystallisiren, wenn es durch eine geringe Verunreinigung gelb gefärbt ist. Die Dinitroverbindung $C_{13}H_8(NO_2)_2$ schmilzt bei 199—201°. Aus kochendem Eisessig krystallisirt, bildet sie farblose, in siedendem Weingeist sehr schwer lösliche Nadeln. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert der Kohlenwasserstoff lediglich Diphenylenketon.

Alsdann berichtet Hr. Fittig über seine mit Hrn. Gebhard gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung des Fluoranthens (vergl. Ber. X, 2141). Es wäre hier nur nachzutragen, dass durch Brom ein Dibromid, $C_{15}H_8Br_2$, entsteht, welches in gelblich grünen, glänzenden, bei 204—205° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser etwa in siedendem Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich ist. Ferner liefert die Diphenylenketoncarbonsäure beim Schmelzen mit Kali eine der Diphensäure isomere Verbindung, die Isodiphensäure $C_{14}H_{10}O_4$, welche in kleinen, bei 216° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Wasser fast gar nicht, in Weingeist leicht löslich ist. Ihr Bariumsalz $C_{14}H_8O_4Ba + 6H_2O$ ist leicht löslich und verliert bei 130° $5H_2O$, den Rest erst bei 190—200°. Ihr Calciumsalz $C_{14}H_8O_4Ca + 2H_2O$ scheidet sich selbst aus verdünnterer Lösung in Krusten ab und lässt sich, einmal ausgeschieden, nur äusserst schwierig wieder in Lösung bringen. Ihr Silbersalz ist sehr beständig. Beim Erhitzen mit Kalk geht sie in Diphenylenketon über.

In demselben Laboratorium hat Hr. Hub. J. Schmitz Derivate der Mesitylensäure näher untersucht. Durch Nitriren der Säure erhielt derselbe zwei Nitroverbindungen, von denen die eine ein schwer lösliches und in Tafeln krystallisirendes, die andere ein leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Barytsalz lieferte. Die aus dem ersteren Barytsalz frei gemachte Säure schmolz bei 174—176°. Wurde sie aus Weingeist umkrystallisirt, so begann sie erst bei 214° zu schmelzen und war erst bei 220.5° völlig geschmolzen. Beim Erkalten erstarrte sie jedoch erst bei 162—161° und schmolz dann bei 167—168°. Wurde in solche geschmolzene und selbst über 200° erhitzte Säure eine Spur aus Weingeist krystallisirter Substanz hineingeworfen, so erstarrte sie sofort, um erst bei 214° wieder zu schmelzen zu beginnen.

Dagegen schmilzt die aus dem leicht löslichen Barytsalz in Freiheit gesetzte Säure, welche α-Nitromesitylensäure genannt worden ist, constant bei 210—212°. Dieselbe krystallisirt in feinen Nadeln und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Sie entsteht in vorwiegender Quantität. Ihr Barytsalz $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in feinen Nadeln, die in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich ist. Das Calciumsalz, welches in langen Nadeln krystallisirt, ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich, ebenso das Magnesiumsalz. Der Aethyläther krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 64—65° und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist.

Die β-Nitromesitylensäure, aus dem schwer löslichen Barytsalz dargestellt, ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, in Weingeist, namentlich in heissem, leicht löslich und krystallisirt in grossen, monosymmetrischen Krystallen mit dem oben angegebenen eigenthümlichen Verhalten beim Schmelzen. Das Baryumsalz

$$(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$$

bildet monosymmetrische Schuppen und ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Das Calciumsalz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, es krystallisirt in zolllangen Nadeln mit $6H_2O$. Der Aethyläther krystallisirt in bei 72° schmelzenden feinen Nadeln. Die α-Amidomesitylensäure krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 186—187°, die β-Amidosäure schmilzt bei 235°.

Durch Einwirkung von Brom auf Mesitylensäure entstehen auch 2 Bromsubstitutionsprodukte, welche ebenfalls durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze von einander getrennt werden konnten. Die α-Brommesitylensäure, aus dem leichter löslichen Barytsalz abgeschieden, krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 146° bis 147°, um dann erst bei 131° zu erstarren und bei 137—138° wieder zu schmelzen. Ihr Barytsalz enthält $4H_2O$ und ist in Wasser leicht löslich. Ihr Kalksalz ist ebenfalls leicht löslich und enthält $2H_2O$. Die β-Brommesitylensäure, welche in geringerer Menge entsteht, krystallisirt im monosymmetrischen System, ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 214—215°. Ihr Barytsalz ist wasserfrei und in kaltem Wasser schwer löslich. Diese Säure ist bereits früher von Fittig und Storer, ebenso wie die β-Nitroverbindung bereits von Fittig erhalten worden. Die beiden Nitroverbindungen wurden vermittelst der Diazoverbindungen in die Bromide übergeführt und der Zusammenhang der beiden α-Verbindungen sowohl wie der der beiden β-Verbindungen direct nachgewiesen. Um die Constitution der beiden Reihen von Derivaten der Mesitylensäure zu erschliessen wurden die Amidosäuren mit Kalk destillirt und die erhaltenen Xylidine genauer untersucht. Es ergab sich, da in der Mesitylensäure die 3 Seitenketten die Stellung 1, 3, 5 besitzen, das NO_2, NH_2 oder Br in der α-Reihe zwischen dem einen

CH_3 und dem CO_2H, in der β-Reihe zwischen beiden CH_3 sich befinden müssen.

Ferner ist von Hrn. Heinzelmann die bereits in den Berichten beschriebene Dehydroschleimsäure (IX, 1198) eingehender besprochen. Auch die darauf folgende Abhandlung der HH. Fittig und Hillebrand über die Chinasäure ist den Mitgliedern bereits bekannt (Ber. X, 523).

Hr. E. Wiedmann hat die drei Nitro- und die drei Amidobenzoësäuren in reinem Zustande dargestellt und sehr eingehend beschrieben (vergl. auch Ber. X, 1159). Auch er hat gefunden, dass beim Nitriren der Benzoësäure alle drei Nitrosäuren entstehen, aber nur drei, dass dieselben nur mit Hilfe ihrer Barytsalze getrennt werden können und dass die Metaverbindung zwei verschiedene Schmelzpunkte besitzt. Er hat ferner gefunden, dass alle drei Amidosäuren mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil liefern und bestätigt die Angabe von Stenhouse, dass das Tetrachlorchinon durch schweflige Säure zum Theil in Trichlorhydrochinon umgewandelt wird, so dass die Trennung des Tri- und Tetrachlorchinons nach der Methode von Graebe keine gute ist.

---

483. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 193. 3) setzt Hr. Schöne die Beschreibung seiner Untersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd fort. Vermischt man H_2O_2 und Natronlauge in äquivalenten Mengen, so erhält man sowohl beim Verdunsten im Vacuum wie durch Fällen mit Weingeist die Verbindung $Na_2O_2 + 8H_2O$, welche nach längerem Aufbewahren freiwillig sich zersetzt (vergl. Ber. IX, 948). Beim Vermischen von Natronlauge mit überschüssigem H_2O_2 erhält man nach dem Verdunsten im Vacuum die Verbindung $Na_2O_2 . 2H_2O_2 + 4H_2O$ (auf Zusatz von Weingeist entsteht nur die oben erwähnte Verbindung $Na_2O_2 + 8H_2O$). Dieselbe verliert über Schwefelsäure im Vacuum $4H_2O$, ist unlöslich in Wasser und beginnt bei 62° sich zu zersetzen, zersetzt sich jedoch allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Vermischen äquivalenter Mengen Kalilauge und H_2O_2 und Abdampfen erhält man keine Verbindung $K_2O_2 + 8H_2O$, sondern ein Gemisch von KOH und K_2O_4. Durch überschüssiges H_2O_2 entsteht die Verbindung $K_2O_2 . 2H_2O_2$, welche farblos ist, jedoch äusserst leicht sich zersetzt in K_2O_4, KOH und H_2O und dadurch sich gelb färbt. Die zersetzende Wirkung der Alkalien auf H_2O_2 erklärt Hr. Schöne in der Weise, dass zunächst auf Zusatz von Alkali zu H_2O_2 sich die Verbindung $R_2O_2 . 2H_2O_2$ bilde, die sich aber zu $R_2O_4 + 2H_2O$

umsetze. Das R_2O_4 wird aber durch Wasser zu R_2O_2 und O_2 zersetzt, so dass dieses mit H_2O_2 vereint wieder den Cyklus von Zersetzungen durchmachen kann.

Die HH. M. Conrad und W. R. Hodgkinson haben ihre Untersuchungen über die Einwirkung von Natrium auf zusammengesetzte Benzyläther ausführlicher beschrieben. Ihrer vorläufigen Mittheilung in den Berichten (X, 254) über das Verhalten des Benzylacetats mag hier hinzugefügt werden, dass sie ausser dem sog. Hydrocinnaméin $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO_2 C_7 H_7$, Tuluol, Essigsäure und Zimmtsäure (nicht Hydrozimmtsäure, wie sie in den Berichten angegeben haben) unter den Reactionsprodukten nachweisen konnten.

Auf das Hydrocinnaméin wirkt Natrium in der Weise ein, dass unter Entwickelung von Wasserstoff zimmtsaures Natrium und Tuluol entsteht.

Auf Benzylpropionat, welches aus propionsaurem Kalium und Benzylchlorid bereitet wurde und bei 219—220° siedet, wirkt Natrium erst gegen 130° ein und es entstehen Benzylpropionsäurebenzyläther, eine bei 320—325° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, Tuluol, Propionsäure und Phenylcrotonsäure. Diese, der Zimmtsäure homologe, von Perkin bereits bekannt gemachte Verbindung, schmilzt bei 82°. Ihr Barytsalz enthält $2\frac{1}{2} H_2O$ und ist schwer löslich in kaltem Wasser. Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag. Das Bromadditionsprodukt schmilzt bei 135°. Mittelst Natriumamalgam lässt sich aus der Phenylcrotonsäure Phenylbuttersäure (Benzylpropionsäure) darstellen. Sie ist ölförmig, ihr Barytsalz leicht löslich, Zink-, Kupfer- und Silbersalze geben mit ihrem Natronsalz Niederschläge.

Die Einwirkung von Natrium auf Benzylbutyrat haben die beiden Forscher bereits in den Berichten beschrieben.

Ueber die folgende Abhandlung der HH. v. Nägeli und Löw „über die chemische Zusammensetzung der Hefe" ist bereits referirt worden (XI, 1687), desgleichen ist über die Abhandlung des Hrn. A. Saytzeff „Zur Frage über die Umwandlung von Diäthylcarbinol in Methylpropylcarbinol und Synthese und Eigenschaften der Diäthyl- und Methylpropylessigsäure" und über die darauf folgende der HH. P. u. A. Saytzeff „über Diallylpropylcarbinol" bereits vom Petersburger Correspondenten referirt worden (XI, 511 u. 1259).

Hr. Haitinger erhielt durch Eintropfenlassen von Salpetersäure in Trimethylcarbinol Nitrobutylen, neben einer Reihe anderer Produkte, von denen Essigsäure, Kohlensäure und Blausäure nachgewiesen wurden. Das Nitrobutylen wurde zuerst entweder im Vacuum oder mit Wasserdämpfen destillirt, weil bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke die ganze Masse sich zersetzt. Aber auch im ersteren Falle tritt eine bedeutende Gasentwickelung ein. Das Nitrobutylen

siedet unter einiger Zersetzung bei 154—158°, besitzt äusserst stechenden Geruch und brennenden Geschmack, ist schwerer als Wasser und fast unlöslich darin. Durch Reduction erhält man daraus fast nur Ammoniak. Mit Wasser 60 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt entstand daraus Aceton und Nitromethan. Mit weingeistiger Natronlauge giebt es einen Niederschlag von Natriumnitrobutylen. Endlich vermag es 2Br zu addiren.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (III. Heft) giebt Hr. V. Goldschmidt eine Anleitung zur Erkennung der Zeolithe vor dem Löthrohr. Die Untersuchung besteht darin, dass man das Mineral, nachdem man es als Zeolith erkannt hat, im Kölbchen über der Spiritusflamme erhitzt. Dabei geben alle, mit Ausnahme von Prehnit, Pektolith und Datolith Wasser ab. Dann wird ein Splitter in der Platinpincette auf leichteres oder schwereres Schmelzen, auf Flammenfärbung, Blasenwerfen etc. untersucht, dann auf Kohle auf Matt- oder Glasig- oder Blasigwerden etc., endlich als feines Pulver mit Salzsäure behandelt und die Art der Zersetzung beobachtet. Hr. Goldschmidt giebt eine Tabelle der Zeolithe und bespricht ihr Verhalten gegenüber diesen vier Operationen.

Hr. A. R. Leeds bespricht die Analyse des Wassers auf Ammoniak, Chlor und Salpetersäure. Zur Ammoniakbestimmung mit Nessler's Reagens benutzt er einen kleinen eigens zu diesem Zweck construirten Apparat, um die Intensität der Färbung zu ermitteln. Für die Bestimmung der Salpetersäure schlägt er Reduction derselben zu Ammoniak durch Roheisen vor. Doch muss vorher das Roheisen durch Kochen mit alkalischer Flüssigkeit auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoff, der als Ammoniak austritt, geprüft werden.

Die HH. Fleischmann und Vieth haben nach der Hehner'schen Methode eine grosse Menge von Buttersorten untersucht und gefunden, dass das Auswaschen von 3g verseifter Butter nach der Zersetzung der Seife mit 0.75 l Wasser, wie Hehner vorschreibt, in vielen Fällen nicht genügt und dass man dann höhere Werthe als 87.5 pCt. für die unlöslichen Fettsäuren erhält.

Hr. E. Bohlig bemängelt die gebräuchliche Zusammenstellung der Mineralwasseranalysen bei der Vertheilung der Säuren auf die Basen. Er hat nämlich constatirt, dass bei Temperaturen unter 120° Gyps- und Magnesiumcarbonat sich umsetzen zu Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat, während über 120° die entgegengesetzte Reaction eintritt. Es wäre demnach in den Analysen die Kohlensäure nicht als lediglich an Kalk gebunden zu betrachten, sondern an Magnesia.

Hr. Koettstorfer beschreibt die Nachweisung von Jod im Meerwasser. Er dampft das Wasser zur Abscheidung des Kochsalzes ein, versetzt die etwa 2—3 pCt. von der ursprünglichen Wassermenge betragende Mutterlauge mit etwas Schwefelsäure und Eisenchlorid, destil-

lirt davon etwa die Hälfte in eine Vorlage ab, welche etwas jodfreies Kaliumcarbonat enthält, neutralisirt das etwas sauer gewordene Destillat mit demselben Carbonat, dampft es ein und glüht schwach zur Zerstörung der organischen Substanz, zieht den Rückstand mit 90 procentigem heissem Weingeist aus, dampft das Filtrat ein, glüht den Rückstand nochmals schwach, zieht wieder mit etwas Weingeist aus und dampft ab. Den Rückstand löst er in etwas Wasser, filtrirt, setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff zu und lässt etwas Dampf von rauchender Salpetersäure hineinfliessen. Nach dem Umschütteln zeigte sich der Schwefelkohlenstoff rosenroth gefärbt. Durch vergleichende Bestimmungen auf colometrischem Wege fand Hr. Koettstorfer, dass in 50 l Seewasser 1 mg Jod enthalten sei. Er fand ferner, dass die Mutterlaugen von der Bereitung des Seesalzes jodhaltig sind und zwar dass auf 1 l der Mutterlauge 1 mg Jod komme. Auch das Seesalz zeigte sich jodhaltig, auf 1 kg des Salzes wurden im Mittel 0.008 mg Jod gefunden.

Hr. K. Vierordt macht einige Bemerkungen über die Bestimmung des Indigblaus mittelst der quantitativen Spectralanalyse.

Hr. Gerh. Larsen schlägt für die Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff vor, den Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1.05), welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, und dann erst mit reinem Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen.

Hr. A. Claus macht einige Notizen über die Untersuchung von Wein. Freie Weinsäure weist er in der Weise nach, dass er den Wein bis zum dünnen Extract abdampft und den Rückstand mit Aether auszieht. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt, wenn freie Weinsäure vorhanden war, ein krystallinischer Rückstand, der in wenig Weingeist gelöst auf Zusatz einer weingeistigen Lösung von Kaliumacetat Weinsteinkrystalle abscheidet.

Hr. M. Süss beschreibt einen Aufsatz für Exsiccatoren, Hr. B. Tollens eine Modification seines Fettbestimmungs-Apparats.

Hr. Neubauer setzt die Besprechung seiner Untersuchungen über das optische Verhalten verschiedener Weine und die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine fort. Aus der interessanten Abhandlung sei hier nur erwähnt, dass Hr. Neubauer einen Zusatz von Stärkezucker dadurch nachweist, dass er etwa 300 ccm Wein bis zum Auskrystallisiren der Salze eindampft, dann nach Zusatz von Thierkohle auf 50 ccm verdünnt und filtrirt. Das Filtrat zeigt bei reinen Weinen im Wild'schen Polaristrobometer in einer 200 mm langen Röhre eine Drehung von 0.5—2.0°, während gallisirte Weine bei gleicher Behandlung eine Drehung von 4—11° zeigen. Darauf werden diese 50 ccm im Wasserbade zu Syrup verdunstet, mit 90 proc. Weingeist gefällt, die klare weingeistige Lösung auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens

verdunstet und dann mit dem 4—6fachen Volumen Aether versetzt. Allmählig scheidet sich eine dicke wässerige Lösung ab, welche alle in Weingeist löslichen unvergährbaren Beimengungen des Stärkezuckers (Amylin) enthält und in Folge dessen eine starke Rechtsdrehung zeigt. Bei reinen Weinen giebt diese Aetherfällung soweit verdünnt, dass sie das Polarisationsrohr ausfüllt, entweder gar keine Drehung oder höchstens eine solche von 0.2—0.5°, bei gallisirten Weinen hat Hr. Neubauer eine Drehung von 2.6—11.7° nachweisen können.

---

484. R. Gerstl, aus London, den 1. October 1878.

In der chemischen Section der 48. Versammlung der British Association in Dublin kamen die folgenden Mittheilungen zum Vortrage:

O. J. Lodge, „Vereinfachung der Structurformeln". Es wird vorgeschlagen die Symbole C, H, O und N auszulassen und nur die Atomicitätslinien in der üblichen Weise niederzuschreiben. Das Zusammentreffen von vier Strichen in einem Punkt würde leicht als ein Kohlenstoffkern erkannt werden, von zweien als Sauerstoff, von drei oder fünf als Stickstoff, und eine einzelne Linie deutet auf Wasserstoff. Der Gewinn wäre, dass man durch Verbinden der Knotenpunkte Figuren erhielte, die sich mathematisch behandeln liessen.

Davy und Cameron, „Verhalten von selensaurem Ammoniak in der Hitze". In erster Reihe zerfällt das Salz beim Erhitzen in Ammoniak und ein saures selensaures Ammoniak; bei weiterem Erhitzen wird letzteres in Wasser, selenige Säure, Selen und Stickstoff zerlegt. Das Selenat ist also in dieser Beziehung verschieden von Ammonsulfat.

E. W. Dary, „Wirkung von Chlor auf Nitroprusside". Verfasser zufolge ist die Angabe der meisten Textbücher, dass Chlor auf genannte Salze keine Wirkung hat, eine unrichtige. Er findet das Gegentheil; in manchen Fällen ist die Einwirkung sogar eine sehr schnelle und findet selbst im Dunklen statt. Chlor und Sonnenlicht vereint veranlassen vollständige Zersetzung in ein Oel, das dem Chlorcyan sehr ähnlich ist, Eisenchlorid, Salzsäure und das Chlorid der metallischen Base des Salzes. Eine Ausnahme zu Verfassers Beobachtungen bildet Kupfernitroprussid.

Stoney und Reynolds, „Spectrum der wasserfreien Chlorochromsäure". Es werden aus den Aenderungen in den Linien, deren die Verfasser 105 zählten, gewisse Schlüsse, betreffend die Bewegung der Gasmoleküle, gezogen.

L. Siebold, „Alkalimetrie". Die hier vorgeschlagene Methode gründet sich auf Liebig's Verfahren zur Bestimmung der Cyanwasser-

stoffsäure mittelst Silbernitrat. Die schwache Soda- oder Potasche-Lösung wird mit Cyanwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt und die Mischung mittelst einer Normallösung von Silbernitrat titrirt bis zum Eintritt einer bleibenden Opalescenz. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + 2HCN + AgNO_3 = KAgCN + KNO_3 + CO_2.$$

Wird die erhaltene Cyanidlösung gekocht, mit mehr Silbernormallösung versetzt, und benutzt man Kalichromat als Titrirmittel, so lässt sich die Menge des zum vollständigen Niederschlagen des Cyanides erforderlichen Silbers bestimmen, und dieselbe muss genau der im ersten Titriren verbrauchten Quantität gleich sein.

W. Thomson, „Bestimmung von Mineralöl in Gemischen mit anderen Oelen und Fetten". Das Gemisch wird mit alkoholischer Aetzalkalilösung bis zum Verseifen der fremden Oele u. s. w. behandelt, der seifigen Masse setzt man Sand zu, verdampft am Wasserbade zur Trockene, fügt Petroleumäther zu, destillirt bei etwa 68°, und unterwirft das Uebergehende erneuerter Destillation bei etwa 105° unter Durchblasen von Luft. Das zurückbleibende Mineralöl wird sodann gewogen.

E. Reynolds, „Doppelsalze von Beryll". Verschiedene dieser Doppelsalze wurden in reinem krystallinischen Zustande dargestellt. Das in Verwendung genommene Metall wurde durch Zersetzung der Doppelverbindung von Fluorberyll und Fluorkalium erhalten. Für die spec. Wärme von Beryll fand Verfasser die Zahl 0.642.

Gladstone und Tribe, „Aluminiumalkoholate". Vor einiger Zeit [1]) haben Verfasser durch die vereinte Wirkung von Aluminium und Jod auf Alkohol Aluminiumäthylate erhalten. In der gegenwärtigen Mittheilung wird über analoge Resultate mit Methyl-, Amyl- und Butylalkohol berichtet; die Produkte aus den ersten zwei Alkoholen sind noch nicht ganz rein gewonnen worden, allein das Aluminiumbutylat konnte analysirt werden und die analytischen Zahlen ergeben die Formel $Al_2(C_4H_9O)_6$.

A. S. Wilson, „Menge von Zucker im Nectar verschiedener Blüthen". Dieselbe variirt von 9.93 mg per Blüthe in einer Erbsenart bis zu 0.413 mg in *Claytonia almoides*. Bemerkenswerth ist, dass in vielen Fällen Rohrzucker zugegen war; in einer Fuchsiablüthe fanden sich 5.9 mg Rohrzucker in einem Total von 7.59 mg.

Wanklyn und Cooper, „Organische Analyse auf nassem Wege". Die Verbrennung geschieht in alkalischer Lösung mittelst Kalipermanganat. Für das Erhalten richtiger Resultate ist es wesentlich die Mischung von organischer Substanz, Aetzkali und Kalipermanganat, nach vorangegangenem mehrstündigem Kochen, im Wasserbade zur

[1]) Diese Berichte IX, 74 und 1134.

Trockene einzudampfen. Der Rückstand wird nachher in Wasser gelöst; in der Lösung das überschüssige Permanganat titrirt; der gebildete Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat durch Filtriren entfernt, das Filtrat mit Chlorcalcium und überschüssiger Essigsäure versetzt, und das niedergeschlagene Calciumoxalat durch Glühen in Carbonat übergeführt.

Wanklyn und Cooper, „directe Methode zur Bestimmung des Heizwerthes verschiedener Nahrungsmittel". Anwendung vorstehend beschriebener Verbrennungsmethode zu dieser Bestimmung.

J. L. Phipson, „Produkte aus der Wurzel der Erdbeere, *Fragraria vesca*". Verfasser fand zwei Körper, Fragarin und Fragarianin, die grosse Aehnlichkeit mit einigen aus der Chinarinde erhaltenen Verbindungen besitzen.

W. Ramsay, „Notiz über die Pyridinreihe". Die Basen dieser Reihe sind tertiär, haben die Formel $C_nH_{2n-5}N$, und bilden mit den Jodiden der Alkoholradicale Additionsprodukte, von denen $C_5H_5N . CH_3I$, Jodmethylpiridin, ein gutes Beispiel ist. Picolin, C_6H_7N, liefert bei Oxydation Dicarbonpyridinsäure, $C_7H_5NO_4$, die mit Natrium destillirt in Pyridin und Kohlensäure zerfällt; sie muss daher als $C_5H_3N(COOH)_2$ construirt werden. Versuche Lutidin, C_7H_9N, aus dem Aldehyde der Säure darzustellen, blieben ohne günstigen Erfolg. Nichts desto weniger sieht Verfasser Picolin als Methylpyridin an, und Lutidin als Dimethylpyridin. Gleich ergebnisslos blieben Bemühungen von Furfurol zu Pyridin durch die Stadien Furfurylalkohol, Furfurylchlorid und Furfurylamin zu gelangen.

W. Ramsay, „Ueber einige Furfurol-Abkömmlinge". Im Gange diesbezüglicher Untersuchungen constatirte Verfasser, dass Furfurin eine secundäre Base ist mit zwei durch Methyl ersetzbaren Wasserstoffatomen.

Die übliche Eröffnungsrede des Vorsitzenden der chemischen Section, Hrn. Maxwell Simpson's, war eine Erörterung über die Stellung, welche das Studium der Chemie in höherer Erziehung einnehmen sollte. Discourse dieser Art werden heutzutage so häufig vernommen, dass es dem Redner nicht leicht möglich sein konnte etwas Neues über diesen Gegenstand vorzubringen.

Die folgenden Angaben entnehme ich einigen hiesigen wissenschaftlichen Blättern:

Ein neues aus Cornwallis stammendes Mineral, von S. N. Maskelyn „Liskeardit" genannt, ist von W. Flight analysirt und demselben die Formel

$$3R_2O_3 . As_2O_5 + 16H_2O$$

zugeschrieben worden. R_2O_3 steht für Thonerde mit bemerkenswerthen Mengen von Eisenoxyd; etwas Kupfer, das dem Mineral eine bläuliche Farbe giebt, und ein Sulfat sind auch zugegen. Trotz

dieser Beimengungen sieht Hr. Flight es für ein arsenisches Evansit — in welchem P_2O_5 die Stelle des As_2O_5 einnimmt — an.

B. W. Gerland kündigt die Entdeckung einiger neuer Erden an. Er sieht sich zu dieser vorläufigen Anzeige genöthigt durch Hrn. Lawrence Smith's Mittheilung über dessen neu entdecktes Element „Mosandrum". Verfasser fand in der Bearbeitung eines hauptsächlich aus vanadinsaurem Kupfer und Blei bestehenden, im Kupfersandstein in der englischen Grafschaft Cheshire vorkommenden Minerals eine Gruppe von Oxyden, deren Reactionen von denen aller bisher bekannten Körper ganz abweichen. Hrn. Gerland's Arbeiten sind nicht vorgeschritten genug für fernere Mittheilungen.

C. J. H. Warden findet die Asche einer aus Behar (Indien) stammenden Opiumsorte folgendermassen zusammengesetzt:

Fe_2O_3	1.984	MgO	2.310	P_2O_5	10.902
Al_2O_3	Spuren	K_2O	37.241	CO_2	Spuren
Mn_3O_4	-	Na_2O	1.701	Cl	-
CaO	7.134	SO_3	23.142	SiO_2 und Sand	15.274
					99.688

Auffallend ist die Menge der Schwefelsäure. J. Scott, Verfasser eines Werkes über Opiumbau, bemerkt, dass die Mengen von Schwefelsäure und Morphin in umgekehrtem Verhältniss zu einander stehen. Das Eisen rührt, nach Angabe der Verfassers, von den eisernen Werkzeugen her, mit welchen die Mohnkapseln geschabt werden.

---

485. H. Schiff, aus Turin, den 8. October 1878.

Wie früher (1872) Ch. Horner in verschiedenen Pyromorphiten und Scheeliten, so hat nun A. Cossa (Atti dei Lincei) in Apatiten, Scheeliten, Osteolithen und in Koprolithen Didym und Cerium nicht nur spectralanalytisch nachgewiesen, sondern auch in der Form von Oxalaten abgeschieden. Er fand Ceritmetalle ferner in Marmor und in den Knochen. Aus einem Kilogramm carrarischen Marmors wurden zwei Centigramm Ceritoxalate erhalten. Muschelkalk von Avellino wurde noch reicher an Ceritmetallen gefunden. Ein Kilogramm gewaschener Knochenasche, wie sie zur Anfertigung von Capellen verwandt wird, ergab drei Centigramm Ceritoxalate. Nach bereits gesammelten Beobachtungen schliesst Cossa, dass die Ceritmetalle in der Natur sehr verbreitet sind. Er ist jetzt damit beschäftigt die Ceritmetalle aus verschiedenen natürlichen Phosphaten und aus Pflanzenaschen darzustellen.

G. Roster hat in acht schlecht genährten und längere Zeit hauptsächlich mit Kleie gefütterten Pferden Darmsteine, theils in grosser Anzahl (in zwei Fällen 225 und 36), theils von aussergewöhn-

licher Grösse (1—2.7 kg) aufgefunden und sowohl qualitativ als auch quantitativ analysirt. Sie bestehen zu etwa 90 pCt. aus Ammoniummagnesiumphosphat neben einigen Procenten an Phosphaten und Carbonaten von Calcium und Magnesium. Roster glaubt, dass das in der Kleie in grösserer Menge sich vorfindende Magnesiumphosphat das Material zur Bildung der Darmsteine geliefert habe; es sei aber noch darzuthun, in welchem physiologischen Process bei so schlecht genährten Thieren die Ursache der Ausscheidung von so grossen Ammoniakmengen zu suchen sei. In einem Pferde wurde ein Magenstein von 616 g Gewicht gefunden, welcher fast ganz aus Calciumcarbonat besteht und nur geringe Mengen von Magnesiumcarbonat und von Erdphosphaten enthält. Die Abhandlung enthält noch eine Zusammenstellung von Historischem über das verschiedenartige Vorkommen von Ammoniummagnesiumphosphat in thierischen Concretionen.

Aus zwei Leichen, bei welchen sich in Folge der Gegenwart von arseniger Säure die Fäulniss nach etwa einem Monat nur sehr langsam vorgeschritten fand, konnte F. Selmi (Atti dei Lincei, Vol. II), nach einem früher ausführlicher beschriebenen ihm eigenthümlichen Verfahren, nun ein krystallisirendes, in Aether lösliches, krystallisirende Salze bildendes und auf Frösche giftig wirkendes Cadaveralkaloid darstellen. Die erhaltenen Mengen reichten nur zu einigen physiologischen Versuchen und zur Feststellung der qualitativen Reactionen aus. Letztere werden von Selmi ausführlich mitgetheilt. Reactionen, wie sie für einzelne der bekannteren giftigen Pflanzenalkaloide charakteristisch sind, konnten mit diesem Cadaveralkaloid nicht erhalten werden. Die Abwesenheit von Arsenik und von Phosphor wurde ganz speciell nachgewiesen und hierbei zeigte sich das Alkaloid durch Salpetersäure nur ausserordentlich schwer zerstörbar.

Der von Sicilien aus in den Handel gebrachte mehr oder weniger eingedickte Citronensaft wird, zur Erhöhung der Eigenschwere, mit Kochsalz und zur Erhöhung des Säuregrades mit Schwefelsäure, Weinsäure und in letzter Zeit auch mit Salpetersäure verfälscht. Zur Erkennung der letzteren räth Fr. Dotto-Scribani (Gazz. chim.) eine Probe mit einer salzsauren Lösung von oxydfreiem Eisenchlorür zu erwärmen und dann durch Zusatz von Rhodankalium das gebildete Eisenchlorid zu erkennen.

Beobachtungen über das Eintreten von Verbindung zwischen Gasen, welche gemengt über Kohlenpulver geleitet werden, Beobachtungen, wie dieselben früher von Melsens in ausgedehnterer Weise veröffentlicht wurden, sind von E. Paternò (Gazz. chim.) zur Darstellung von Kohlenoxychlorid angewandt worden. Lässt man ein Gemenge von Chlor mit überschüssigem Kohlenoxyd durch eine 40 cm lange, 15 mm weite, mit Kohlenpulver gefüllte Röhre streichen,

so erfolgt die Verbindung, auch im zerstreuten Lichte, mit solcher Energie, dass es zweckmässig ist, die Röhre durch nasse Tücher abzukühlen. Bei mässig starkem Gasstrom gelingt es ohne Schwierigkeit in einem Tage ein Kilogramm Chlorkohlensäureäther zu bereiten.

E. Paternò (Gazz. chim.) hat mit der aus *Zeora sordida* erhaltenen Usninsäure die Kalisalze dargestellt und findet dieselben in Verhalten und Zusammensetzung identisch mit den Kalisalzen, welche O. Hesse mit der aus *Usnea barbata* dargestellten Carbusninsäure erhalten hatte. Er schliesst daraus auf die Identität beider Säuren. Die Darstellung der Salze lässt aber ersehen, dass die früher von Paternò für die Usninsäure gegebene Formel $C_{18}H_{16}O_7$ nur einem Anhydrid der Säure entspricht. Die Kalisalze entsprechen nach übereinstimmenden Analysen von Knop, Hesse und Paternò den Formeln:

$$C_{18}H_{17}KO_8 \qquad C_{18}H_{17}KO_8 + H_2O \qquad C_{18}H_{17}KO_8 + 3H_2O,$$

und somit die eigentliche Usninsäure der Formel $C_{18}H_{18}O_8$. Hiermit stimmt auch die Analyse des Kupfersalzes von Knop und diejenige des Natriumsalzes von Stenhouse. Eine Probe der von Salkowski aus *Usnea florida* dargestellten Usninsäure erlaubte darzuthun, dass dieselbe in Krystallform und in ihrem chemischen Verhalten mit der Säure aus *Zeora sordida* identisch ist, so dass Paternò die Identität der drei Verbindungen als erwiesen betrachtet. Nach Schmelzpunkt, Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften scheint es Paternò, als ob die von Hesse aus den alkoholischen Mutterlaugen erhaltene Usnetinsäure mit dem von Ersterem aus der Usninsäure dargestellten Carbusnein identisch sei.

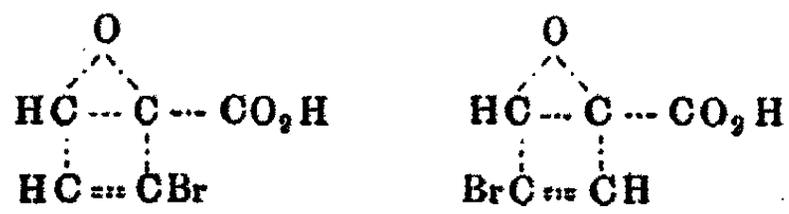
Die Metanitrozimmtsäure

$$C_6H_3 \begin{cases} \cdots NO_2 \\ \cdots H \\ \cdots CH = CH \cdots CO_2H \end{cases}$$

ist von Rob. Schiff (Gazz. chim.) dargestellt worden, indem er molekulare Mengen von Metanitrobenzaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat acht Stunden lang am Rückflusskühler sieden liess. Aus der krystallinisch erstarrenden Masse wird zuerst durch warmes Wasser das Natriumacetat ausgezogen und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die aus dem Ammoniaksalz durch Schwefelsäure abgeschiedene gereinigte Säure stellt ein weisses, bei 196—197° schmelzendes Krystallpulver dar. Das Silbersalz ist ein weisser, unlöslicher, am Lichte veränderlicher Niederschlag. Der Aethyläther krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, welche bei 78—79° schmelzen. Die Säure ist auch in siedendem Wasser wenig löslich, reichlich löst sie sich in heissem Weingeist, in Aether und in Chloroform. Bei der Oxydation wird Metanitrobenzoësäure erhalten. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Schmelzpunkte der drei isomeren Nitro-

zimmtsäuren nicht die bei den übrigen isomeren Benzoësäurederivaten beobachteten Regelmässigkeiten zeigen, sofern die hier beschriebene Metaverbindung um 35° niedriger schmilzt als die isomere Orthonitrozimmtsäure (232°).

Bei Zersetzung des Bibrompyroschleimsäureäthers mittelst alkoholischer concentrirter Kalilauge haben R. Schiff und G. Tassinari (Gazz. chim.) ausser der bereits in diesen Berichten (XI, p. 842) beschriebenen bei 156—157° schmelzenden monobromirten Pyroschleimsäure, noch eine zweite bei 180° schmelzende isomere Säure erhalten. Erstere ist in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in dünnen, weissen Nadeln; letztere löst sich kaum in kaltem und nur wenig in heissem Wasser und bildet glänzende Schuppen. Die Autoren sind, auf Grund der bei den isomeren Brombenzoësäuren beobachteten Schmelzpunkte der Ansicht, dass von den beiden Formeln:



die erstere der bei 156—157°, die letztere der bei 180° schmelzenden Säure zukomme. Lässt man die Säure vom Schmelzpunkt 156—157° längere Zeit mit salzsäurehaltigem Wasser kochen, so wird sie immer weniger löslich und verwandelt sich allmälig in die bei 180° schmelzende Verbindung. Die Autoren machen auf die Analogie mit den monobromirten Phenylacrylsäuren aufmerksam. Zur Aetherification der Pyroschleimsäure rathen Schiff und Tassinari die Säure, nur im gleichen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, mit Salzsäure zu sättigen und nach 12 Stunden den Alkohol abzudestilliren. Der in Essigsäure gelöste Aether wurde mit einem Molekül Brom beschickt. Das durch Wasser ausgefällte Additionsprodukt wurde in Form eines gelben Oeles erhalten.

Im weiteren Verfolg meiner Versuche über Furfurolderivate von aromatischen Aminen und Aminsäuren (vgl. Berichte XI, p. 832 und 1694) habe ich gefunden, dass Amidophenol (para) und Amidosalicylsäure sich zu Furfurol in derselben Weise verschieden verhalten wie Anilin und Amidobenzoësäure. Amidophenol in verdünnter wässeriger Lösung mit Furfurol versetzt, scheidet im Laufe einiger Stunden farblose, sich aber bald gelblich färbende, glänzende Prismen einer Verbindung:

$$C_6H_4 . OH . (N = C_5H_4O)$$

aus, welche sich leicht in Weingeist und nur wenig in Wasser löst. Mit Salmiaklösung eingedunstet, erfolgt Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines Chlorhydrats, welches sich in kleinen, goldkäferfarbigen Krystallen absetzt und sich mit intensiver, prachtvoll rother

Farbe in Weingeist löst. Das Chloroplatinat konnte wegen rascher Platinabscheidung nicht erhalten werden. Das Oxyfurfuranilin schmilzt unter Zersetzung bei 180—182°. — Die Amidosalicylsäure verhält sich dagegen wie die Amidobenzoësäure und giebt direkt oder auch in wässeriger Lösung das prachtvoll gefärbte Furfurolderivat. Die Carboxylgruppe scheint in diesem Falle den bei den basischen Aminen zur Salzbindung nöthigen Säurezusatz zu vertreten.

---

486. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 2./14. October 1878.

Sitzung der chemischen Section der russischen physicochemischen Gesellschaft am 7/17. September 1877.

Hr. Gustavson theilt mit, es sei ihm gelungen die Existenz bestimmter Verbindungen von Al_2Br_6 mit verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen und somit die Rolle, welche Aluminiumbromid beim Bromiren dieser Kohlenwasserstoffe spielt, aufzuklären. Näher untersucht sind solche Verbindungen des Aluminiumbromids mit Benzol und Toluol. Ihre Zusammensetzung ist $Al_2Br_6.6C_6H_6$ und $Al_2Br_6.6C_7H_8$; sie sind unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen flüssig, aber verschieden von gleich zusammengesetzten Lösungen und entstehen überhaupt aus letzteren beim Erwärmen oder beim Durchleiten von HBr oder HCl ähnlich wie bei Einwirkung von HCl auf eine Mischung von Alkohol und Säure Ester gebildet werden. Giesst man in eine dünne, an dem einen Ende zugeschmolzene Röhre geschmolzenes Al_2Br_6, so dass es nach dem Festwerden sich an den Wänden der Röhre vertheilt, ein und giebt alsdann nicht absolut trocknes Toluol hinzu, so wird Folgendes wahrgenommen. Da wo Toluol mit Al_2Br_6 in Berührung tritt entstehen dunkelrothe Tropfen, welche mit dem übrigen Toluol sich nicht vermischen und schnell an dem Röhrenboden sich ansammeln. Das Al_2Br_6 verschwindet indessen nach und nach indem es sich auflöst und zuletzt erscheint der ganze Röhreninhalt in zwei scharf begrenzte und untereinander nicht mischbare Schichten getrennt. Nimmt man auf ein und dieselbe Menge Aluminiumbromid verschiedene Quantitäten Toluol, so variirt bloss die Zusammensetzung der oberen Schicht, während diejenige der unteren stets dieselbe bleibt und die Verbindung $Al_2Br_6.6C_7H_8$ vorstellt. Bei der Untersuchung der unteren Schicht verfuhr Hr. Gustavson in folgender Weise. Er nahm, je nach der Menge des Toluols verschieden grosse Röhren, deren eines Ende offen gelassen, während das andere zu einer Capillarröhre ausgezogen und zugeschmolzen wurde. In die gewogenen Röhren wurde geschmolzenes Al_2Br_6 eingegossen und dabei darauf, dass das untere Röhrenende

frei von demselben blieb, Acht gegeben. Die gut verschlossene Röhre wurde abermals gewogen um die Quantität des genommenen Aluminiumbromids ausfindig zu machen und mit einer abgewogenen Menge Toluols beschickt. Alsdann wurde die Röhre gut verschlossen und ruhig stehn gelassen bis am Boden die untere Schicht sich ansammelt. War dies geschehen, so öffnete man die Röhre, brach das Ende der Capillarröhre ab und liess die untere Schicht in eine gewogene Röhre tropfenweise ausfliessen. Nach dem Zersetzen der Verbindung in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln durch Wasser wurde Al_2O_3 und HBr bestimmt. Die ausgeführten Analysen haben dargethan, dass die Zusammensetzung der unteren Schicht ungeachtet der relativ verschiedenen Mengen Toluol und Al_2Br_6, welche zur Reaction genommen wurden, stets dieselbe blieb. So enthielt die aus einer Mischung von Al_2Br_6 mit $10C_7H_8$ entstandene untere Schicht 44.72 pCt. Br und 4.91 pCt. Al; mit $20C_7H_8$ — 44.14 pCt. Br und 5.25 pCt. Al; mit $40C_7H_8$ — 43.92 pCt. Br und 5.05 pCt. Al; mit $100C_7H_8$ — 44.86 pCt. Br. Die Theorie verlangt für $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ — 44.19 pCt. Br und 5.02 pCt. Al. — Den Gehalt der unteren Schicht an Kohlenstoff und Wasserstoff hat Hr. Gustavson in folgender Weise ermittelt. Nachdem er bemerkt hat, dass Brom äusserst energisch auf die untere Schicht einwirkt und dabei Pentabromtoluol entsteht, verwendete er diese Reaktion zur Bestimmung von C_7H_8 in der unteren Schicht. Zu diesem Zwecke liess er zu einer abgewogenen Quantität der unteren Schicht Brom tropfenweise unter sorgfältigem Abkühlen hinzufliessen. Nach 24 Stunden wurde das überschüssige Brom entfernt und das entstandene $C_6Br_5 : CH_3$ gewaschen, getrocknet und gewogen. Dabei hat es sich gezeigt, dass von Pentabromtoluol beinahe ganz soviel erhalten wurde, als der Theorie nach $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ liefern müsste. Was die obere Schicht anbetrifft, so war ihre Zusammensetzung in verschiedenen Fällen verschieden, wie dies auch nach den ausgeführten Analysen der unteren Schicht zu erwarten war. Eine Untersuchung der oberen Schicht bot grosse Schwierigkeiten dar, denn bei dem geringsten Zutritt von Feuchtigkeit erlitt sie eine Veränderung, indem eine Ausscheidung der unteren Schicht erfolgte. Von der Voraussetzung geleitet, dass diese Veränderung durch HBr hervorgerufen wird, liess Hr. Gustavson diese Säure auf die obere Schicht, d. h. auf die Lösung von Al_2Br_6 in Toluol einwirken. Dabei fand er, dass beim Einleiten von trockenem HBr in die obere Schicht wahrnehmbares Erwärmen der letzteren, wobei sie sich trübt und beträchtliche Mengen der unteren Schicht abscheidet, erfolgt. Auf diese Weise lässt sich beinahe alles Aluminiumbromid aus Toluol vermittelst äusserst geringen Mengen Bromwasserstoffs in Form von $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ ausscheiden. Dies in Betracht gezogen, kann die Betheiligung des HBr auch an der Ent-

stehung der Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ beim Auflösen von Al_2Br_6 in Toluol, in welches HBr nicht eingeleitet wurde, vorausgesetzt werden, da derselbe unter dem Einflusse von Feuchtigkeit aus Al_2Br_6 gebildet werden konnte. Damit will aber Hr. Gustavson die Unmöglichkeit der Entstehung der Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ in geringen Mengen durch direkte Verbindungen von Al_2Br_6 mit Toluol in Abwesenheit von HBr nicht behaupten. Er ist vielmehr der Ansicht, dass die Analogie zwischen der Entstehungsweise dieser Verbindung, welche weiter unten noch erörtert wird, die Annahme aufdrängt, Al_2Br_6 könne sich mit Toluol auch ohne dass HBr an der Reaction betheiligt ist, verbinden. Da man beim Arbeiten mit einer so begierig Feuchtigkeit anziehenden Substanz, wie Aluminiumbromid, niemals der vollkommenen Abwesenheit von HBr gewiss sein kann, so muss zugestanden werden, dass die Entstehung der unteren Schicht vorläufig nur in Gegenwart von HBr beobachtet wurde. Hr. Gustavson hat übrigens bemerkt, dass die Menge der beim Auflösen von Al_2Br_6 in Toluol entstehenden unteren Schicht in direktem Verhältniss zu der Trockenheit der Materialien steht. Beugt man so viel als möglich dem Zutritte von Feuchtigkeit zum Aluminiumbromid vor, und nimmt frisch destillirtes, über P_2O_5 entwässertes Toluol, so wird nur eine geringe Menge der unteren Schicht gebildet, während beim Einleiten von HBr in die obere Schicht die Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ in Menge ausgeschieden wird. Die in Rede stehende Verbindung ist eine braunrothe Flüssigkeit, welche beim Abkühlen bis auf -17^0 nicht erstarrt. Ihr spec. Gew. ist bei $0^0 = 1.37$ und bei 20^0 und 1.35. An der Luft raucht sie, indem unter dem Einflusse von Feuchtigkeit HBr entwickelt wird. Durch Wasser wird sie äusserst heftig in Toluol, Al_2O_3 und HBr zersetzt. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Gefässen erleidet sie eine Veränderung, desgleichen auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Veränderung äussert sich in einer dunkleren Färbung und in dem Umstande, dass das bei der Zersetzung eines solchen veränderten Präparats durch Wasser das entstehende Toluol nicht absolut rein ist und eine gelbe, harzige Substanz beigemengt enthält. Beim Erhitzen geht zuerst Toluol über, alsdann schwärzt sich die Masse und es beginnt Al_2Br_6 mit bisher näher nicht untersuchten Substanzen zu destilliren. Obgleich aber die Verbindung bei der Destillation sich zersetzt, sammelt sich in der Vorlage unter dem Toluol stets eine mehr oder weniger beträchtliche Schicht $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ an, welche wahrscheinlich durch Verbindung von Al_2Br_6 mit Toluol in Gegenwart von HBr entsteht. Bemerkenswerth ist die äusserst geringe Löslichkeit von $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ in Toluol. In 6.708 g einer durch Schütteln der in Rede stehenden Verbindung mit Toluol dargestellten Lösung wurden nur 0.0218 g Al_2Br_6 gefunden, während Al_2Br_6 vom Toluol in beträchtlicher Menge

aufgenommen wird (1 Theil Al_2Br_6 löst sich annähernd in 1.25 Theilen Toluol bei 20°). Diese verschiedene Löslichkeit in Toluol von Al_2Br_6 und der Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ charakterisirt scharf die Individualität der letzteren. Die Zusammensetzung der unteren Schicht erleidet keine Veränderung nach mehrmaligem Schütteln mit immer frischen Mengen Toluol und entspricht vollkommen der Formel $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$. Von aluminiumbromidhaltigem Toluol wird die Verbindung leichter aufgenommen, als von reinem und um so leichter, je concentrirter die Lösung von Al_2Br_6 in Toluol ist. Andererseits besitzt die Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ die Fähigkeit HBr und Al_2Br_6 aufzulösen, eine Eigenschaft, welche bei der Bereitung dieser Verbindung nicht unbeachtet bleiben darf. Wenn man z. B. in die Lösung von Al_2Br_6 in Toluol zuviel HBr einleitet, so weist die Analyse der unteren Schicht stets auf einen grösseren Bromgehalt, als die Formel $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ verlangt. Beim Waschen der unteren Schicht, welche Al_2Br_6 oder HBr aufgelöst enthält, mit Toluol, nimmt letzteres diese Beimengungen mit sich fort und es bleibt die reine Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ zurück. In der Absicht, nachzuweisen, dass die Verbindung von Al_2Br_6 mit Toluol erst in Gegenwart von HBr vor sich geht, und dass die Rolle des letzteren nicht etwa darin besteht, dass er, sich in Toluol auflösend, die von seinem Einflusse unabhängig entstandene Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$, welche möglicher Weise deshalb in Toluol gelöst enthalten sein konnte, weil letzteres Al_2Br_6 enthielt, aus der Lösung verdrängt, veranstaltete Hr. Gustavson folgende Experimente. Er bereitete eine Lösung aus $6C_7H_8$ und 1 Molekül Al_2Br_6; dieselbe stellte eine gleichartige nicht in Schichten getrennte Flüssigkeit, welche sich von der Verbindung $Al_2Br_6 6C_7H_8$ durch ihre Mischbarkeit mit Toluol unter Abscheidung von einer geringen unteren Schicht und dadurch, dass aus ihr beim Abkühlen Al_2Br_6 auskrystallisirte, unterschied. Durch Einleiten einiger Bromwasserstoffblasen wurde diese Lösung ohne Rückstand in die Verbindung $Al_2Br_6 6C_7H_8$ übergeführt. Zu dem anderen Experimente diente eine Lösung von Al_2Br_6 in $4C_7H_8$, welche bei 0° vollständig erstarrte. Nach dem Einleiten von HBr blieb die Flüssigkeit gleichartig, wurde aber bei 0° nicht fest. Beim Schütteln mit Toluol schied sich eine untere Schicht aus, deren Volum demjenigen der ursprünglichen Lösung annähernd gleich war und deren Zusammensetzung der Formel $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ entsprach. Diese Versuche zeigen deutlich, dass HBr Toluol mit Al_2Br_6 in Verbindung zu treten zwingt, und dass die Verbindung $Al_2Br_6 . 6C_7H_8$ auch dann entsteht, wenn man HBr auf eine Lösung von Aluminiumbromid in einer geringeren Menge Toluol, als die Formel verlangt, einwirken lässt. — Was die Frage anbetrifft, worin die Rolle des HBr bei der Bildung der Verbindung $Al_2Br_7 . 6C_7H_8$ besteht, so neigt sich Hr.

Gustavson zu der Ansicht, dieselbe beruhe auf der Wärmeentwickelung, von welcher die Absorption des Bromwasserstoffs von Toluol und der mehrfach erwähnten Verbindung begleitet wird. (In frisch destillirtem und über P_2O_5 entwässertem Toluol werden bei 20° bis 10 pCt. dem Gewichte nach gleichfalls über P_2O_5 getrockneter HBr aufgelöst; bei 0° ist die Löslichkeit noch beträchtlicher.) Ueberhaupt ist der Autor der Meinung, dass die Verbindung von Aluminiumbromid mit Toluol unter Bedingungen vor sich geht, welche derjenigen der Esterbildung vollkommen analog sind. Berthelot hat bekanntlich kürzlich gezeigt, dass bei Verbindung der Essigsäure mit Aethylalkohol Wärme absorbirt wird, und dass die Rolle der Salzsäure bei dieser Reaktion in Wärmeentwickelung, von welcher seine Auflösung in Alkohol, Wasser und Essigsäureäthylester begleitet wird, besteht. Dieselben Erscheinungen begleiten wahrscheinlich auch die Entstehungsreaktion der Verbindung $Al_2Br_6\,6C_7H_8$, deren Bildung unter Wärmeabsorption über die in gewisser Beziehung gehobene Energie des sie zusammensetzenden Kohlenstoffs Aufschluss giebt. Für die erwähnte Analogie spricht auch der Umstand, dass zur Darstellung der Verbindung des Toluols mit Al_2Br_6 statt HBr Salzsäure oder Schwefelsäure, d. h. Säuren, welche auch die Esterbildung beschleunigen, verwendet werden können. Andererseits beschleunigt die Entstehung von $Al_2Br_6\,6C_7H_8$ auch Erhitzen. Obgleich das Erhitzen als Darstellungsmethode der genannten Verbindung nicht empfohlen werden kann, da das Reaktionsprodukt dabei stark gefärbt erhalten wird, verbindet sich dessen ungeachtet Toluol mit Al_2Br_6 nach und nach beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Dieser Umstand spricht gleichfalls für die oben besprochene Analogie. Die entsprechende Benzolverbindung $Al_2Br_6\,6C_6H_6$ entsteht unter denselben Bedingungen, wie die vorige, jedoch ist ihre Darstellungsmethode etwas schwieriger. Die Verbindung ist eine Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° = 1.49 und bei 20° = 1.47 ist. Beim Abkühlen auf — 15° wird sie fest, während die Lösung $Al_2Br_6 + 6C_6H_6$ schon bei 0° viel Al_2Br_5 ausscheidet. Brom wirkt auf $Al_2Br_6\,6C_6H_6$ äusserst heftig ein. Beim Erwärmen wird die Verbindung zersetzt. Beim Aufbewahren wird sie leichter verändert, als die entsprechende Toluolverbindung. Dabei färbt sie sich immer dunkler und dunkler und wird dickflüssig. Wird ein so verändertes Präparat durch Wasser zersetzt, so wird das Benzol durch eine beträchtliche Menge einer gelben, harzartigen Substanz verunreinigt erhalten, die Menge des in Wasser löslichen HBr nimmt aber dabei nicht ab, was auf das Nichtentstehen organischer Bromverbindungen hinweist.

Durch besondere Versuche hat sich Hr. Gustavson überzeugt, dass auch Al_2Cl_6 mit Benzol, Toluol und Aethylbenzol, Verbindungen liefert, welche in Form einer dunkelgefärbten unteren Schicht, die

mit der übrigen Flüssigkeit nicht mischbar ist, ausgeschieden wird. Näheres über diese Verbindungen und über Verbindungen von Al_2Br_6 und Al_2Cl_6 mit anderen Kohlenwasserstoffen verspricht der Autor künftig mitzutheilen.

Aus dem oben Mitgetheilten kann man sich einen Begriff von der Rolle, welche Al_2Br_6 beim Bromiren aromatischer Kohlenwasserstoffe spielt, machen. Aller Wahrscheinlichkeit nach verbindet sich eine und dieselbe Menge desselben successiv mit immer neuen und neuen Quantitäten des Kohlenwasserstoffs, je nachdem letzterer bromirt wird. Da die Entstehungsbedingungen solcher Verbindungen den Gedanken aufkommen lassen, ihre Bildung gehe unter Wärmeabsorption vor sich, so wird hierdurch eine Erklärung der in gewisser Hinsicht veränderten Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe, welche in Verbindung getreten sind, gegeben. Hr. Gustavson ist der Ansicht, dass eine solche Interpretation der Bromirungsaction in Gegenwart von Al_2Br_6 der Wahrheit näher steht, als die von Friedel gegebene und auf Existenz rein hypothetischer metallorganischer Verbindungen beruhende. Er meint auch, dass die bekannten von Friedel entdeckten Reactionen des Aluminiumchlorids viel eher vermittelst den oben besprochenen ähnlichen Verbindungen, als durch die von Friedel aufgestellte Hypothese, welche auf Existenz von Verbindungen beruht, die bisher nicht dargestellt sind, erklärt werden können.

Hr. Flawitzky hat aus russischem Terpentinöl (aus *Pinus sylvestris*) ein rechtsdrehendes Terpen in grösserer Menge und von grösserem Rotationsvermögen, als Tilden (diese Berichte XI, 151) abgeschieden. Durch fractionelle Destillation des Terpentinöls[1]) zuerst mit Wasserdämpfen über Soda und alsdann für sich mit Glinsky's Dephlegmator gelang es ihm circa 50 pCt. eines bei 155.5—156.5° siedenden Terpens von Drehvermögen bei 100 mm $\alpha_D = 27.7°$ bei 24.5° und vom spec. Gew. bei 0° = 0.8746, bei 16° = 0.8621 und bei 24.5° = 0.8547 zu erhalten. Vorausgesetzt, dass das ihm zur Verfügung gewesene Terpen rein optisch wirkender Kohlenwasserstoff ist, lässt sich sein spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ zu + 32.4 und $[\alpha]_j$ zu + 40.23 berechnen. Auf diese Weise übertrifft das spec. Rotationsvermögen dieses Terpens beinahe um das Doppelte das spec. Drehvermögen des Australens aus englischem Terpentinöl, für welches Berthelot $[\alpha]_j = + 21.5$ gefunden hat. Durch Sättigen des in Rede stehenden Terpens mit HCl wurde festes Chlorhydrat gewonnen. Letzteres schmilzt bei 127°, sublimirt beinahe bei derselben Temperatur in kleinen Nadeln und siedet sehr constant bei 204°, wobei nur Spuren von Zersetzung vermittelst der Reaktion mit NH_3 wahrgenommen

[1]) Das Terpentinöl war aus Jeltuchin's Fabrik bei Kazan bezogen und durch trockene Destillation gewonnen worden.

werden können. Bei langsamer Verdunstung seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in grossen, fiederartigen Krystallen. Bei der Bestimmung seines spec. Drehungsvermögens in alkoholischer Lösung wurde $[\alpha]_D = +24.5^0$ und $[\alpha]_j = +30.5^0$ gefunden, während nach den Bestimmungen Berthelot's $[\alpha]_j$ des festen Australenchlorhydrats $= +12^0$ ist. Das besprochene Terpen liefert beim Stehen an der Luft mit 90 procentigem Alkohol und Salpetersäure spec. Gew. 1.25 (8 Theile Terpen, 2 Theile Alkohol und 1 Theil HNO_3) grosse Krystalle des Trihydrats oder Terpinhydrats, welche dem äusseren Aussehen nach von denjenigen, welche unter denselben Bedingungen sich aus französischem Terpentinöl ausscheiden, nicht zu unterscheiden sind. Die Eigenschaften des beschriebenen Terpins in Betracht ziehend, spricht Hr. Flawitzky die Ansicht aus, dass dasselbe mit Atterberg's (diese Berichte X, 1202) Australen identisch, jedoch weniger rein, als letzteres sein muss und pflichtet der Meinung Atterberg's bei, dass reines Australen gleich grosses spec. Drehungsvermögen mit Terebenten, für welches Riban $[\alpha]_D = -40.30^0$ gefunden, haben muss, und meint die Verschiedenheit in dem Drehungsvermögen der rechtsdrehenden Terpene aus den Terpentinölen rühre von den Darstellungsmethoden her, bei welcher verschiedene Mengen optisch inactiven Terpens wahrscheinlich Terebens, dessen Trennung von dem activen durch fractionirte Destillation, wegen der nahe liegenden Siedepunkte, nicht ausführbar ist, entstehen. Dieses in Betracht ziehend, will Hr. Flawitzky reines Australen aus russischem Terpentin zu gewinnen versuchen.

Hr. Flawitzky schlägt für den Campher und die Terpene aus Terpentinölen auf Grund einiger Speculationen folgende Formeln vor. Für den Campher:

$$(CH_3)_2CH\cdots\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\cdots CH = CH\cdots CH = CH\cdots CHO.$$

Für die Camphene und optisch activen Terpentinöle:

$$(CH_3)_2CH\cdots\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\cdots CH = CH\cdots \begin{cases}\cdots C\equiv C\cdots CH_3\\ \cdots CH = C = CH_2\end{cases}.$$

Für die optisch inactiven Terpentinöle:

$$(CH_3)_2CH\cdots\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} = CH\cdots CH_2\cdots \begin{cases}\cdots C\equiv C\cdots CH_3\\ \cdots CH = C = CH_2\end{cases}$$

und

$$(CH_3)_2C = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots \begin{cases}\cdots C\equiv C\cdots CH_3\\ \cdots CH = C = CH_2\end{cases}.$$

Hr. Goldstein hat das Oxydationsprodukt des flüchtigen Nitrophenols (diese Berichte VII, 734) einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Die Metallverbindungen der fraglichen Substanz sind alle amorph; die Kalium- und Natriumverbindungen sind äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich und scheiden sich aus den Lösungen in Form einer schwarzrothen, amorphen Masse aus. Beim Erhitzen des Oxydationsprodukts mit Chlorbenzoyl entsteht der Ester $C_{13}H_6(NO_2)_2(C_7H_5O_2)_2$, welcher in farblosen Nadeln, die unter dem Mikroskop als verlängerte, rhombische Platten erscheinen, krystallisirt, in Wasser gar nicht, schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Alkohol, noch leichter in kaltem und verhältnissmässig gut in siedendem Benzol löslich ist, bei 191° schmilzt und bei 181° wieder fest wird. Die Fähigkeit des Oxydationsprodukts mit Chlorbenzoyl Dibenzoat zu bilden, veranlasst Hrn. Goldstein, die Structur desselben durch folgende Formel auszudrücken:

$$\begin{array}{c} C_6H_3(NO_2)OH \\ \vdots \\ C_6H_5(NO_2)OH. \end{array}$$

Das Oxydationsprodukt des nichtflüchtigen Nitrophenols in reinem Zustande zu erhalten, ist Hrn. Goldstein bisher nicht gelungen.

Hr. Wroblewsky hat das Wasser einer neu entdeckten, im Kaukasus unweit von Ekaterinodar gelegenen Mineralquelle untersucht. Das spec. Gewicht des Wassers wurde bei 16°.5 = 1.0118 gefunden. In 1000 Theilen Wasser wurde gefunden:

SiO_2	0.03190	MgJ_2	0.03054
$CaCO_3$	0.38218	$NaCl$	14.05291
$CaSO_4$	0.03688	KCl	0.18276
CaS	0.18141	$LiCl$	0.01433
$Ca_3(PO_4)_2$	0.00507	H_2S	0.05259
$BaSO_4$ / S_2SO_4	0.00210	CO_2	0.82579
Al_2O_3	0.02119		
$FeCO_3$	0.00651		
$MgCl_2$	0.60188		
$MgSO_4$	0.12821		
$MgBr_2$	0.07621		

Die organischen Bestandtheile erfordern zur Oxydation 0.01401 O.

Hr. Beilstein giebt eine neue Methode zur Trennung des Nickels vom Zink (cf. diese Berichte XI, 1715).

Hr. Menschutkin verliest eine Abhandlung des Hrn. Fudakowski „Zur Charakteristik der beiden näheren Milchzucker-Abkömmlinge.“ (Diese Berichte XI, 1069.)

Ihr Correspondent erlaubt sich bei dieser Gelegenheit auf einen Fehler, welcher sich in der vorigen Correspondenz findet, aufmerksam zu machen. Auf S. 1259 ist der Siedepunkt des Vinylbromürs (15 bis 16°) seinem Polymerisationsprodukte zugeschrieben worden.

---

487. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Edw. William Parnell in Liverpool. Fabrikation der kaustischen Alkalien. (Engl. P. No. 4144, v. 7. Nov. 1877.) Bei der Fabrikation der kaustischen Alkalien darf die Dichtigkeit der Alkalicarbonate 1.110 nicht übersteigen, wenn der Aetzkalk unter gewöhnlichem Atmosphärendruck einwirken soll. Dadurch, dass der Erfinder die Reaction unter grösserem Druck und bei höherer Temperatur als bisher vor sich gehen lässt, kann er Lösungen von 1.200 spec. Gewicht anwenden. In dem geschlossenen Reactionsgefäss, in welches Dampf unter Druck eintritt, befindet sich ein Rührwerk. Nach Vollendung der Reaction wird der Druck noch aufrecht erhalten, bis die Aetzkalilösung von dem kohlensauren Kalk vollständig abgeschieden ist, weil sonst bei Temperatur- und Druckerniedrigung eine Reaction in umgekehrtem Sinne eintreten würde.

Hermann Unger in Leipzig. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Soda mittelst Ammoniak und Kohlensäure. (D. P. No. 2295, v. 25. Oct. 1877.) Beim Ammoniak-Soda-Process ist diejenige Menge Kohlensäure, welche im Kreislauf der Fabrikation verbleibt und immer als reine Kohlensäure aus dem erzielten Natriumbicarbonat wiedergewonnen wird, von der Kohlensäure zu unterscheiden, welche im kohlensauren Natron ausgeführt wird, deren Ursprung in den Feuer- bezw. Kalkofengasen zu finden ist. Die verdünnte Kohlensäure aus diesen Gasen bringt der Erfinder durch Darbietung einer grossen Oberfläche in die Ammoniak-Kochsalzlösung und vermeidet dadurch, dass ein kolossales Stickstoffvolumen durch eine Flüssigkeitssäule mit hindurchgepresst werden muss. Das auf diese Weise erhaltene einfach kohlensaure Ammoniak fliesst in eiserne Cylinder, die kreisförmig angeordnet sind und in welche das zweite Aequivalent als reine Kohlensäure aus dem zuvor gewonnenen Natriumbicarbonat durch Druck eingepumpt wird.

Der Absorptions-Apparat für die Kohlensäure aus Feuer- bezw. Kalkofengasen besteht aus einem eisernen, aufrechtstehenden Cylinder mit einem Mantel zur Wasserkühlung, in welchem sich eine stehende Welle mit einer Anzahl von Scheiben befindet. Zwischen je zwei Scheiben der Welle befindet sich ein Boden mit einer runden Oeffnung in der Mitte, welcher an der Wand des Cylinders befestigt ist, so dass, wenn die Ammoniak-Kochsalzlösung von oben

einfliesst und die Welle in rascher Rotation befindlich, die Flüssigkeit in Form eines feinen Staubes an die Wandungen des Cylinders geschleudert wird, von hier auf den nächsten Boden gelangt und von da auf die nächste rotirende Scheibe tröpfelt, von welcher sie von neuem in Staubform nach aussen geschleudert wird und so fort, bis das ganze System rotirender Scheiben etc. passirt ist und die Flüssigkeit in die darunter stehenden Cylinder fliesst, in welchen sie sich sammelt, um das zweite Aequivalent Kohlensäure zur Ausfällung von Natriumbicarbonat zu empfangen. Um nicht die Gase an der Austrittstelle mit dem flüchtigeren reinen Ammoniak in Berührung kommen zu lassen, gehen die Feuergase in dem Rotations-Apparat mit der Flüssigkeit, d. h. ebenfalls von oben nach unten. Die Einrichtung desselben ermöglicht eine sofortige Absorption der Kohlensäure aus den Feuergasen und eine sofortige Kühlung, was insofern von Wichtigkeit, als die rasche Aufnahme des ersten Aequivalents Kohlensäure in der Flüssigkeit auch eine rasche Temperatursteigerung zur Folge hat. Die Gase treten dann in einen ähnlichen Apparat, nur ohne Kühlvorrichtung, und bewegen sich hier in umgekehrter Richtung, d. h. von unten nach oben, während Kochsalzlösung in entgegengesetztem Sinne sich bewegt, um aus den entgegenkommenden Gasen das aus dem ersten Absorptionsapparat mit fortgerissene Ammoniak systematisch auszuwaschen.

Die Flüssigkeit gelangt aus letzterem in die darunter befindlichen Cylinder, in welchen ihr durch Druck reine Kohlensäure zugeführt wird. Zur leichteren Absorption der Kohlensäure sind in den Cylindern schneckenförmig eng gewundene Spiralen angebracht, welche die Vertheilung der Kohlensäure bewerkstelligen und die durch ihre Beweglichkeit das Ansetzen fester Krusten erschweren, deren Loslösung jedesmal beim Anfüllen mit frischer Lösung beschleunigt wird.

Zur Gewinnung des Natriumbicarbonat aus den gesättigten Massen werden Centrifugen oder Pressen oder Nutsch-Apparate benutzt.

Die Zerlegung der entstehenden Salmiaklaugen behufs Regeneration von Ammoniak erfolgt durch Kalk ebenfalls in einem Rotations-Apparat unter Anwendung von Abgangsdampf. Der Mantel desselben wird entweder durch abfallende heisse Chlorcalciumlösung oder auch durch Dampf heiss erhalten. Die entweichenden Ammoniakdämpfe gelangen in den unteren Theil des Mantels eines darüber befindlichen gleichen Apparates, um durch Wärme-Abgabe aus den sich im Innern desselben nach unten bewegenden, Ammoniumbicarbonat enthaltenden, Salmiaklaugen die Kohlensäure auszutreiben. Der obere Theil des letzteren Apparats wird zur Zurückhaltung von Ammoniak mit Wasser gekühlt. In diesen Apparat treten auch die Destillationsproducte aus dem Calcinir-Apparat, welche ausser Kohlensäure auch Ammoniak enthalten.

Die Einführung des gewonnenen Ammoniak in Kochsalzlösung erfolgt in einem besonderen Cylinder, welcher mit senkrecht stehenden kleinen Röhrchen schichtenweise angefüllt ist, und zwar so, dass die seitlichen Berührungsstellen der einzelnen Röhrchen immer möglichst über der Mittelaxe der darunter befindlichen Röhrchen sich befinden. Die Kochsalzlösung fliesst dem Ammoniakgas entgegen.

Durch gleiche Röhren-Apparate müssen auch die gewonnene reine Kohlensäure, ebenso die abziehenden Feuergase passiren, damit ihnen durch entgegenfliessendes Wasser der letzte Rest von Ammoniak entzogen und damit einer Rohrverstopfung vorgebeugt wird.

Fred. Stirling Newall in Durham. Fabrikation von Soda und Potasche. (Engl. P. No. 4066, v. 1. Nov. 1877.) Der Erfinder will Material, Arbeit und Zeit ersparen, indem er bei dem Leblanc-Verfahren den kohlensauren Kalk erhitzt, ehe er denselben in den rotirenden Ofen bringt, jedoch nur so weit, dass er keine Kohlensäure verliert, und dann das ganze Gemisch von Kohle, Kalk und Natriumsulfat auf einmal in den Ofen bringt, während nach der gebräuchlichen Weise Kalk und ein Theil der Kohle erst für sich erhitzt werden.

Georg Borsche in Leopoldshall bei Stassfurt. Verfahren zur Bereitung von Kaliumsulfat aus Kieserit und Chlorkalium. (D. P. No. 2173 v. 25. September 1877.)

Ein Gemisch von fünf bis acht Aequivalenten Chlorkalium und vier Aequivalenten (zwei Molekülen) Bittersalz wird successive mit kleinen Quantitäten kalten oder mässig angewärmten Wassers (bezw. Lauge, wie weiter unter angegeben), welche zur vollständigen Lösung der Salze unzureichend sind, also z. B.:

6 Aequivalente = 447 g Chlorkalium
4 - - = 492 g Bittersalz

mit je 300 g Wasser viermal hintereinander behandelt, indem man nach jeder Digestion die gebildete Lauge abtropfen lässt. Man behält dann im Rückstand fast reines Kaliumsulfat, und hat im ganzen etwa 1200 g Wasser zu verdampfen. Hätte man Chlorkalium und Bittersalz erst gelöst und dann zusammengebracht, so würde man rund 1800 g Wasser gebrauchen, die also auch zur Wiedergewinnung des Chlorkaliums zu verdampfen wären.

Da nun aber das schädliche Chlormagnesium bei dem obigen Verfahren sich hauptsächlich in den ersten Laugen befindet, so ist eine weitere Verwendung der späteren Laugen für eine neue Umsetzung angezeigt, wodurch zugleich noch die Ausbeute an Kaliumsulfat wächst und die Menge des nothwendigen Chlorkaliums verringert wird.

Hat man z. B. vier Portionen des Salzgemisches (aus Chlorkalium und Bittersalz) hergestellt, und zunächst die erste Portion viermal mit Wasser behandelt, so hat man vier verschiedene Laugen, mit

denen man verfährt, wie folgt: (es seien die vier Portionen A, B, C und D).

1) Die erste Lauge von A gelangt zur Verdampfung und weiteren Verarbeitung.

2) Die zweite Lauge von A geht nach B und dann zur Verdampfung.

3) Die drittte Lauge von A geht erst nach B, dann nach C, dann zur Verdampfung.

4) Die vierte Lauge von A geht nach B, C, D, und dann zur Verdampfung.

Die Portion A ist nun fertig und besteht aus reinem schwefelsaurem Kali, sie wird durch ein neues Salzgemisch ersetzt. B erhält Wasser und diese Lauge geht nach C, nach D, nach A und dann zur Verdampfung. Nun ist B fertig, wird erneuert und C erhält Wasser, diese Lauge geht nach D, A, B und dann zur Verdampfung und so fort.

Man sieht, dass bei Einschlagung dieses Weges nur der vierte Theil des oben genannten Wasserquantums, also nur 300 g zu verdampfen sind, während das Quantum von Chlorkalium bei den neuen Portionen Salzgemisch um so viel vermindert werden kann, als ihnen durch die Laugen zugeführt wird.

Zum Verdampfen erhält man nur eine bestimmte Quantität Lauge, welche immer gleich zusammengesetzt ist; dieselbe giebt nach der Einengung Karnallit, welcher nach bekannten Methoden auf Chlorkalium zu gute gemacht wird.

Soll das Verfahren auf Kaïnit oder Kaliummagnesiumsulfat (Schoenit) angewendet werden, so nimmt man von diesen Verbindungen nach Verhältniss ihres Schwefelsäuregehaltes äquivalente Mengen des oben zur Anwendung gekommenen Bittersalzes und Kieserits, verfährt aber im übrigen analog.

Gustav Löwig in Dresden und Friedr. Löwig in Goldschmieden. Neuerungen zu dem Verfahren der Darstellung von Alkalien und Thonerdepräparaten. (Zusatz-Patent zu D.P. No. 93, D.P. No. 2248, v. 5. Febr. 1878.) Es wird hier im Anschluss an die Patente No. 93 und 1650 (vgl. S. 1699) die Gewinnung von Chloraluminium zur Darstellung von Thonerdehydrat beschrieben, ohne die Erdaluminate dabei zu verwenden, indem irgend ein Thonerdehydrat (die colloidale Thonerde der Erfinder nach erfolgter Benutzung), ferner Bauxit, Kaolin, gute Thone mit Salzsäure unter Druck behandelt werden. Zur Auflösung von Erdaluminaten dient ein Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure, um die alkalische Erde gleich unlöslich abzuscheiden. Die Salzsäure lässt sich auch ganz durch Schwefelsäure ersetzen; doch erhält man dann bei Fällung der colloidalen Thonerde aus ihrer Lösung, welche Fällung durch die alkalischen Erden oder ihre Carbo-

nate oder ihre Aluminate ausgeführt wird, keine reine Thonerde, sondern ein mit den Erdsulfaten vermischtes Produkt. Diese Beimengungen sind aber für die Verwendungen der Thonerde, zum Entfärben, zur Darstellung von essigsaurer Thonerde etc., nicht schädlich.

John Thomas Way in London. Mineralisches Gummi. (Engl. P. No. 4085, v. 2. Nov. 1877.) Dieses Mineralgummi soll Gummi-arabicum, Leim und dergl. für alle Zwecke vollständig ersetzen und auch, in Verbindung mit Gyps, als Cement Verwendung finden. Es besteht aus einer Lösung von Aluminium-Phosphat in Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Der Erfinder benutzt hauptsächlich Rodondo-phosphat, von welchem etwa 380 Pfund mit 15 Gallons Wasser angefeuchtet werden. Dazu werden 10 Gall. Schwefelsäure von 1.6 Vol. Gewicht, mit 35 Gall. Wasser verdünnt, gesetzt. Das Ganze wird einige Stunden lang gekocht, bis die Flüssigkeit ein Vol. Gew. von 3.1 zeigt. Dann wird mittelst einer Needham'schen Presse filtrirt. Die Lösung wird noch concentrirt bis zu einer Dichtigkeit von 1.45. Bei dieser Concentration vermag dieselbe aber noch mehr Phosphat aufzulösen. Deshalb wird von diesem noch etwas während des Abdampfens hinzugefügt. Etwa überschüssige Säure wird durch Kalk entfernt. Um Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure anzuwenden, stellt Erfinder dieselbe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Knochenerde dar.

Eben Colby Quinby und Joseph Cary Whiting in St. Louis Email für Eisenwaaren. (Engl. P. No. 3006 v. 7. Aug. 1877.) Um dies Email herzustellen, nehmen die Erf. 100 Gewth. Kieselsäure, 35 Soda, 75 Borax, 20 Gyps und $1\frac{1}{8}$ pCt. der ganzen Masse an arseniger Säure. Nach sorgfältiger Mischung wird die Masse verglast. Dieselbe wird wieder fein zermahlen, wobei auf 100 Theile 5 Gewth. fetten weissen Thons zugesetzt werden; ferner wird der Zusatz von $\frac{1}{2}$ Th. kohlensaurer Magnesia empfohlen, durch welche Zusätze das Email opaker wird und leichter das beliebte gefleckte Aeussere zeigt. Die fein gepulverte Mischung wird mit wenig Wasser, dem $\frac{1}{8}$ pCt. Magnesiumsulfat zugesetzt ist, zu einem dicken Brei angerieben, der gleichmässig auf das Eisen aufgetragen, langsam getrocknet und bei dunkler Rothgluth eingebrannt wird. Die eine Operation ist zur Erzeugung eines schönen Ueberzugs genügend.

Thomas Griffith in Liverpool. Weisse Deckfarbe. (Engl. P. No. 3864, v. 18. Oct. 1877.) Das Patent betrifft den längst bekannten und benutzten weissen Niederschlag, den man durch Vermischen von Lösungen von Schwefelbarium und Zinksulfat erhält. Der Patentinhaber glüht den Niederschlag bei Abschluss der Luft und fügt $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der Mischung an Magnesia hinzu, wodurch nach dem Anrühren mit Oel die Deckkraft der Farbe wesentlich erhöht werden soll.

Farnham Maxwell Lyte. Fabrikation von Bleiweiss. (Engl. P. No. 4491, v. 29. Nov. 1877.) Der Erf. ersetzt die bisher angewandten Bleiplatten durch Bleipulver, dass er darstellt, indem er Bleisulfat oder Chlorid in Kochsalzlösung oder Salzsäure löst und dasselbe mittelst Zinks pulverförmig daraus niederschlägt. Aus der Lösung wird das Zink als Oxyd gefällt und dieses wird wieder zur Darstellung metallischen Zinks benutzt.

James Wotherspoon in Glasgow macht Papier und Pappe dadurch unentzündbar, dass er dem Papierstoff bis 50 pCt. Asbest zumischt. (Engl. P. No. 3769, v. 11. Oct. 1877.)

Prosper Rolland in Remollon. Flüssiges Feuerlöschmittel. (Engl. P. No. 4220, v. 12. Nov. 1877.) Dasselbe besteht aus einer wässerigen Lösung von 100 Gewth. Eisenvitriol, 60 Thonerdesulfat, 60 Kochsalz.

Frederic Sundt in Christiana. Wasserdichter Stoff zur Decoration von Gebäuden u. dgl. (Engl. P. No. 3679, v. 3. Oct. 1877.) Holzstoff wird mit schwefelsaurer oder essigsaurer Thonerde, ferner mit einem Harz, mit Kaliumbichromat, mit Leim, Blut, Caseïn oder Gummi vermischt und in Formen gebracht.

Henry Youny Darracott Scott. fügt zur Fabrikation von künstlichen Dünger aus Abfallstoffen diesen noch mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Phosphorit hinzu. Zunächst wird nur die Phosphorsäure enthaltende Lösung hinzugesetzt, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auszutreiben. Dann wird bei weiterem Eindämpfen der Masse der Rest des Minerals hinzugefügt, um somit eine Masse von hohem Dungwerth zu erhalten.

James Forbes und John Abbott in Old Ford. Apparat zur Destillation von Kohle. (Engl. P. No. 4332, v. 19. Nov. 1877.) Es ist der Zweck der Erfindung, aus der Kohle ein Maximum an Theer und Ammoniakflüssigkeit zu gewinnen und auf billigere Weise bessere Koks zu erhalten, als auf dem bisherigen Wege. Es wird nur das während der Destillation entstehende Gas benutzt, um die aus feuerfesten Ziegeln hergestellten ⊓-förmigen Retorten zu heizen. Das aus dem Gasometer kommende Gas hat eine Reihe von Kanälen unterhalb der Retorten zu durchlaufen. An einem gewissen Punkte lässt eine Oeffnung Luft hinzutreten. Eine andere verschliessbare Oeffnung in dem Kanalsystem dient dazu, das Gasgemisch zu entzünden. Ueberschüssiges Gas wird zu anderen Zwecken noch in der Fabrik verwendet. Es kann aber auch wohl der Fall eintreten, dass noch auf gewöhnliche Weise dargestelltes Gas zu Hülfe genommen werden muss.

J. F. G. Kromschröder in Walthamstow. Carburirung und Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. No. 4420, v. 23. Nov. 1877.) Das Gas hat zunächst einen spiralförmigen Raum in einer Kammer

zu durchlaufen, welcher mit Pferdehaar oder einem anderen absorbirenden Stoffe gefüllt ist. Dieses wird von einem Reservoir aus mit der carburirenden Flüssigkeit versehen. Darauf gelangt das Gas in einen Behälter aus biegsamen Stoff, wo durch Gewichte der die Carburirung förderliche Druck hervorgebracht wird.

G. F. Cornelius in Merton Abbey. Behandlung flüssiger Kohlenwasserstoffe zur Gasdarstellung. (Engl. P. No. 4370, v. 21. Nov. 1877.) Wolle oder dergl. wird mit Petroleumäther (Canadian waste spirit) getränkt, der vorher gereinigt ist und 5 pCt. Naphtalin und Campher aufgelöst enthält. In einem geeigneten Gefäss befindlich, wird die Masse von einem Luftstrom getroffen und so zum Theil in Gas verwandelt, während der Rückstand als Schmieröl dient.

Samuel Meredith in Edgbaston. Bernsteinfirniss. (Engl. P. No. 3907, v. 22. Oct. 1877. Der Bernstein wird durch Erwärmen mit Salzlösung gebleicht, geschmolzen, pulverisirt und 1 Th. davon mit 1 Th. Nussöl und 2 Th. Terpentinöl gemischt.

Einen Firniss, welcher das Rosten des Eisens verhütet und besonders zum Schutz der Schiffsbekleidung dienen soll, setzen Peter Denniston und John Mc Millan in Glasgow (Engl. P. No. 3945, v. 25. Oct. 1877) zusammen aus 40 Th. Harz, 10 Schwefel, 55 Eisenoxyd oder Bleioxyd, 30 Kalk, 25 Terpentin, 13 Oel und 17 Quecksilberoxyd, welche Mischung nach Bedarf noch mit Terpentin verdünnt wird.

John Bennington Blythe in Bordeaux. Verfahren zur Conservirung von Stoffen (Holz und vegetabilische Faser) durch Behandlung mit Hochdruckdampf, welcher mit kohlenstoffhaltigen Materien gesättigt ist, und durch Eintreiben mittelst comprimirter Gase von Flüssigkeiten in die so behandelten Stoffe, sowie die für diesen Zweck angewendeten Apparate. (D. P. No. 2175, v. 5. Oct. 1877.)

Ein Kaffeesurrogat stellt Jos. Lambert de Montoison in Manchester (Engl. P. No. 3712, v. 6. Oct. 1877) aus den gewaschenen und gerösteten Kernen der Dattelfrucht her.

Antonio Zanoletti in Turin. Kaffeextract. (Engl. P. No. 3797, v. 13. Oct. 1877.) Die Kaffeebohnen werden vorsichtig geröstet, so dass die ätherischen Oele nicht entweichen. Sodann werden dieselben in einem Auslaugeapparat erst mit Aether, dann mit Alkohol ausgezogen. Die Lösungsmittel werden abdestillirt, um so die ätherischen Oele für sich zu gewinnen. Der Kaffee wird dann mit heissem Wasser behandelt und die Lösung wird bis zu dicker Consistenz eingedampft, mit dem ätherischen Oel und ein wenig Zucker und Gummi versetzt, und die Masse alsdann in Kuchenform gebracht.

Lucinda Bartlett in London hat ein Engl. P. 4238, v. 13. Nov. 1877 auf ein Medicament erhalten, welches aus einer Abkochung von *Artemisia abrotanum* (Eberraute) und einem Malzaufguss besteht

oder durch Abkochung von 1½ Pfd. der genannten Pflanze in 2 Gallonen Bier zu erhalten ist. Es soll Frauenleiden curiren und wird deshalb von der Erfinderin „Gynaizothal" genannt, was sie übersetzt mit „Blüthe und Frische des Lebens den Frauen ertheilend."

Alfred Michel in Eilenburg. Verwerthung von Cacaoschalen zur Herstellung einer braunen Farbe. (D. P. No. 2112 v. 24. Febr. 1878.) Die von Unreinigkeiten befreiten Cacaoschalen werden in weichem Wasser (ohne oder mit Zusatz von Schwefelsäure) eingequellt. Dann werden sie nach dem Auswaschen mit starker Aetznatronlauge behandelt. Aus der Lösung wird der Farbstoff mittelst einer Säure (oder sauren Metallsalzes) niedergeschlagen.

Der reine Farbstoff, auf dem Filter gesammelt und ausgesüsst, bildet einen dunkelrothbraunen Teig, der zu einer schwarzbraunen Masse mit glasigem Bruch eintrocknet und bei 100° C. gedörrt 20 bis 25 pCt. an Gewicht der verwendeten Cacaoschalen beträgt.

Durch Hinzufügen eines Alkalis kann der Teig unter Beibehaltung seiner Nüance wieder in Lösung übergeführt werden.

John Peter Griess. Darstellung von Farbstoffen zum Färben und Drucken. (Engl. P. No. 3698 v. 4. Oktober 1877.) G. geht von Nitrophenolen aus oder von Nitrophenolen, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Nitro-, Sulfo- oder Carboxyl-Gruppen ersetzt sind, und unterwirft diese der Einwirkung reducirender Agentien. Die so erhaltenen Amidoverbindungen werden durch salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze in Diazoverbindungen übergeführt. Mischt man nun die Lösung dieser Verbindungen mit einer alkalischen Lösung von Phenol oder substituirten Phenolen, so erhält man auf Zusatz von Säure gelbe, rothe und braune Farbstoffe, die man durch Filtriren, Waschen, Auspressen reinigen kann.

Lucien Gaulard in Paris. Verfahren, Häute zu gerben unter Mitwirkung der elektrisch in Freiheit gesetzten Bestandtheile des Wassers. (D. P. No. 2052 v. 15. December 1877.) Der Erf. meint, dass die Gerbung der Häute auf der Zerlegung des Wassers der Brühe beruhe, wobei das Tannin sich des Sauerstoffes bemächtige, während der Wasserstoff mit den stickstoffhaltigen Substanzen Ammoniaksalze bilde. Auf dieser Theorie fussend, zerlegt er das Wasser der Brühe durch einen elektrischen Strom. Zu dem Ende bringt er in den Boden der Bottichs, in dem die Häute sich befinden, die Kohle-Elektroden einer Batterie an.

Duncan und Newland in London. Verfahren der Reinigung zuckerhaltiger Flüssigkeiten (Syrupe) mittelst schwefelsaurer Thonerde. (D. P. No. 1970 v. 31. Juli 1877 ab.) Es ist dies die schon seit längerer Zeit bekannte Methode der Erfinder, die Trennung des in zuckerhaltigen Lösungen in Form von Salzen befindlichen Kalis oder Ammoniaks durch Anwendung von schwefelsaurer Thonerde oder durch

eine Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Schwefelsäure zu bewerkstelligen.

Reinhold Hoffmann. Darstellung von Farbstoffen. (Engl. P. No. 3737 v. 9. October 1878.) Behandelt man blaues, grünes oder sogenanntes weisses Ultramarin bei erhöhter Temperatur bei Luftzutritt mit Säuren oder Salzen, die bei hoher Temperatur Säure abgegeben, so erhält man purpurrothe oder violette Farbstoffe, die bei weiterer Erhitzung mit oder ohne Luftabschluss und bei weiterer Behandlung mit Säure in einen rothen übergehen.

Alexander Daniel Elbers in Hoboken bei New-York. Herstellung besonders zubereiteter Schlackenwolle. (D. P. v. 11. Juli 1877.) Die aus dem Hohofen in einen geschlossenen Raum abgelassene Schlacke wird durch einen Dampf- oder Luftstrom zertheilt, und in einer bestimmten Richtung fortgetrieben; ein zweiter Strahl, der von unten nach oben gerichtet ist, zwingt jedoch den vorüberfliegenden Schlackenwollestrom, von seiner Richtung abzuweichen und schräg aufwärts zu steigen. Hierbei werden die wenig Wiederstandsfläche bietenden Schrotkörner niederfallen, und nur die relativ leichten Fasern der Richtung der zweiten Strömung folgen.

Gleichzeitig kann oberhalb der Oeffnung, in welche der zweite Strahl mündet, ein Exhaustor angebracht werden, welcher die Strömung der Wollfasern befördert, event. sogar die Dampfdüse ersetzen kann.

Auf dem Boden der Abtheilung, in welche die Schlackenwolle hineingeblasen wird, sind Kästen zur Aufnahme derselben aufgestellt. Sie sind mit herausnehmbaren Böden versehen. Die Wolle sammelt sich in diesen Kästen in ziemlich gleichmässiger Weise; sind dieselben hinreichend angefüllt, so wird ein Deckel aufgelegt und die Wolle durch diesen zusammengepresst, so dass sie eine den Watten ähnliche Beschaffenheit erhält.

Der Erfinder imprägnirt die Schlackenwolle mit bituminösen oder harzigen Substanzen, indem er die mit Schlackenwolle gefüllten Kästen, deren Wände mit Harzen bestrichen sind, unter Abschluss der Luft erhitzt, wodurch die aus den Harzen entstehenden Dämpfe nach dem Erkalten als feiner Niederschlag die Fasern umhüllen.

Soll die Schlackenwolle zur Papierfabrikation verwendet werden, so darf sie weder gepresst, noch mit harzigen Körpern imprägnirt werden, sondern wird mit verdünnter Essigsäure behandelt. Hierdurch wird das Schwefelcalcium unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzt und es bildet sich schliesslich kohlensaurer Kalk. Die Fasern verlieren infolge dessen ihre Sprödigkeit und werden elastischer.

Berichtigungen.

Heft 10,	Seite 1252,	Zeile 13	v. o.	lies: „$C_3 H_7 Br$“ statt „$C_3 H_7 Br_2$“.
-	- 1254,	- 19	v. o.	lies: „und Butter-“ statt „oder Butter-“.
-	- 1257,	- 20	v. o.	lies: „$C_3 H_5 Br$“ statt „$C_3 H_5 Br_2$“.
-	- 1258,	- 20	v. o.	lies: „0.795“ statt „0.796“.
-	- 1258,	- 18	v. u.	lies: „0.712“ statt „0.702“.
-	- 1262,	- 10	v. o.	lies: „(+)“ statt „(t)“.
-	- 1263,	- 10	v. u.	lies: „J“ statt „G“.
-	- 1264,	- 17	v. o.	lies: „gegen“ statt „wegen“.
-	- 1267,	- 4	v. u.	lies: „sabadilla“ statt „saberdilla“.
Heft 13,	- 1520,	- 14 u. 15	v. o.	lies: „$\overset{a}{77.86}$ $\overset{b}{77.83}$ $\overset{c}{77.98}$“ statt „$\overset{a}{78.88}$ $\overset{b}{78.81}$ $\overset{c}{78.91}$“.
-	- 1529,	- 21	v. o.	lies: „umändert“ statt „unverändert“.
-	- 1542,	- 8 u. 5	v. u.	lies: „Guibourt“ statt „Guibonet“.
-	- 1543,	- 19	v. u.	lies: „mit heissem Alkohol“ statt „mit heissem Wasser“.
-	- 1548,	- 16	v. o.	lies: „Poelé“ statt „Poclé“.
-	- 1686,	- 1	v. o.	lies: „satt“ statt „fast“.
-	- 1690,	- 8	v. u.	lies: „Süssholzwurzel“ statt „Nussholzwurzel“.
-	- 1692,	- 3	v. o.	lies: „weingeistigem“ statt „ammoniakalischem“.
-	- 1695,	- 19	v. u.	setze „tri“ zwischen „Pyro“ und „wein“ und zwischen „Carbopyro“ und „wein“.
-	- 1695,	- 12	v. u.	lies: „Pyrotriweinsäure“ statt „Pyroweinsäure“.
-	- 1696,	- 1	v. o.	lies: „Luguira“ statt „Suguird“.
-	- 1696,	- 6	v. o.	lies: „ein constantes“ statt „eine constante“.

Nächste Sitzung: Montag, 28. October
in der Aula der königl. Gewerbe-Akademie, Kloster-Strasse 36.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 28. October 1878.

In der Aula der kgl. Gewerbe-Akademie, Kloster-Strasse 36.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst den als Gast anwesenden Herrn Dr. Th. Schuchardt aus Görlitz.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Giacomo Ciamician,
Josef Herzig,
Vittorio Tedeschi,
Rudolf Wegscheider,
Julius Eisenberg,
Hugo Fürth,
} I. Wiener Univ.-Laborat. (durch L. v. Barth u. G. Goldschmidt);

Dr. phil. J. Pini, Wolfenbüttel (durch P. Rasenack und J. Hörmann);

Rudolf Andreasch, Graz (durch R. Maly und Ferd. Tiemann);

Otto Lüthy, Philadelphia, 334 North 3d Str. (durch C. Hell und Karl F. Stahl);

Dr. phil. Max Mandt, Wiesbaden (durch L. Remmers und R. Biedermann);

Dr. med. Arthur Christiani, Berlin, Kurfürsten-Str. 43 (durch Eug. Baumann und Ferd. Tiemann);

James H. Stebbins [aus New-York] Berlin NW., Georgen-Str. 35 (durch J. Bendix und O. Doebner);

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

H. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band III, Liefg. 1 u. 3. (Vom Herausgeber.)

Otto Lindemann. Ueber die quantitative Bestimmung des Vanadins in Eisenerzen. Inaug.-Dissert. Goslar 1878. (Vom Verf.)

Arthur Christiani. Ueber das Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

A. W. Cronquist och Albert Seberg. Bränvinstillverkningen i Sverige. Stockholm 1878. (Von den Verf.)

Cannizzaro e Valente. Sopra alcuni derivati della Santonina. Sep.-Abdr. (Von den Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

488. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Chloraniline.

(Eingegangen am 20. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dichloraniline $C_6H_3Cl_2 . NH_2$.

Von den sechs theoretisch möglichen Dichloranilinen waren bis jetzt nur drei bekannt: das zweifach-gechlorte Anilin (Schmlzp. 63°), das Dichloranilin aus p-Dichlorbenzol (Schmlzp. 50°) und das symmetrische Dichloranilin (Schmlzp. 64°). Es ist uns gelungen, die noch fehlenden isomeren Formen darzustellen. Ihre Constitution ergiebt sich aus der Bildungsweise und den Zersetzungsprodukten. Zu näherer Charakterisirung haben wir noch die Acetylderivate dargestellt. Diese gewinnt man am besten, wenn man die Base mit (1 Mol.) Eisessig übergiesst und dann langsam (1 Mol.) Chloracetyl zusetzt. Man kocht, bis die Salzsäureentwickelung nachlässt, und giesst in Wasser aus. Der Niederschlag wird aus Alkohol, Benzol oder besser aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

Die Zerlegung der Acetylderivate führen wir durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade aus. Man versetzt mit Wasser, übersättigt nöthigenfalls mit Alkali (oder Kalk) und gewinnt die freie Base durch Destillation mit Wasser, Ausschütteln mit Aether oder Chloroform u. s. w.

Für die Terminologie der gechlorten Aniline erscheint es am zweckmässigsten, von der relativen Stellung der Chloratome auszugehen. Wir bezeichnen daher als p-Dichloranilin das Derivat des p-Dichlorbenzols u. s. f. Um die häufig wiederkehrenden Ausdrücke symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart abzukür-

zen, wenden wir die Buchstaben s (symmetrisch), a (unsymmetrisch) und v (benachbart) an.

p-Dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{5}{Cl}$. Schmlzp. 50°, Sdp. 251° (Jungfleisch). — Für das Acetylderivat fanden wir den Schmelzpunkt 132°.

o-Dichloraniline. 1) Unsymmetrisches $\underset{1}{NH_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{4}{Cl}$. Entsteht aus dem entsprechenden Nitrodichlorbenzol (Schmlzp. 43°) oder beim Chloriren von m-Chloranilin. — Lange Nadeln. Schmlzp. 71.5°, Sdp. 272°. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht gewöhnliches a-Trichlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei 120.5°.

2) Benachbartes $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{3}{Cl}$. Entsteht durch Reduction des correspondirenden Nitrodichlorbenzols, welches wir nicht chlorirt haben, das sich aber beim Chloriren von Nitrobenzol, in Gegenwart von $SbCl_3$, bildet. Die hierbei erhaltenen, bei 250—270° siedenden Antheile wurden reducirt, die freien Basen fractionirt und das bei 240 bis 260° Siedende in eine Kältemischung gebracht. Es schied sich p-Dichloranilin aus, welches abgesogen wurde. Die flüssigen Antheile lösten wir in stark verdünnter Salzsäure unter Erwärmen. Was beim Erkalten auskrystallisirte, wurde mit Natron zerlegt, fractionirt, in das Acetylderivat übergeführt und letzteres aus Essigsäure (von 50 pCt.) und dann aus Benzol umkrystallisirt. Das völlig reine Acetylderivat wurde endlich zerlegt.

Nadeln. Schmlzp. 23—24°, Sdp. 252°. Liefert nach bekannten Methoden v-Trichlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei 56—57°.

m-Dichloraniline. 1) Unsymmetrisches $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{4}{Cl}$. Schmlzp. 63°, Sdp. 245°.

Das Acetylderivat schmilzt bei 143°.

2) Symmetrisches $\underset{1}{NH_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{5}{Cl}$. Schmlzp. 50.5° (Witt). Den Siedepunkt fanden wir bei 259—260° (im Dampf), bei 740.6 mm.

Das Acetylderivat schmilzt bei 186—187°.

3) Benachbartes $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2\cdot 6}{Cl}\,Cl$. Entsteht durch Reduction des entsprechenden Nitrodichlorbenzols. Schmlzp. 71°.

Nadeln. Schmlzp. 39°.

Das Acetylderivat schmilzt bei 175°.

Beim Chloriren von p- oder o-Chloranilin entsteht das gewöhnliche m-Dichloranilin. Beim Chloriren von m-Chloranilin werden p- und (a)-o-Dichloranilin (Schmlzp. 71.5°) gebildet.

Trichloraniline $C_6H_2Cl_3 . NH_2$.

1) Gewöhnliches (s)-Trichloranilin $\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$. Entsteht beim Chloriren von Anilin in essigsaurer Lösung. Zu seiner Darstellung geht man am besten vom Acetanilid aus, führt dies in Dichloracetanilid über und leitet in die essigsaure Lösung von Dichloranilin (1 Mol.) Chlor ein.

Lange Nadeln. Schmlzp. 77.5°, Sdp. 262° (im Dampf), bei 746.0 mm.

Das Acetylderivat schmilzt bei 204°.

2) Symmetrisches a-Trichloranilin $\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}$. Bildet sich beim Reduciren von Nitro-Trichlorbenzol (Schmlzp. 58°) (Lesimple), ferner beim Chloriren von p-, (a)-o-Dichloranilin und m-Chloranilin. Zu seiner Darstellung verwendet man p-Dichlorbenzol, führt dies in $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ und dann in p-Dichloranilin über, bindet Letzteres an Acetyl und leitet in die essigsaure Lösung von p-Dichloracetanilid (1 Mol.) Chlor ein.

Dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmlzp. 95—96°. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht gewöhnliches (s)-Tetrachlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei 184—185°.

3) v-Trichloranilin $\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}$. Entsteht beim Chloriren von (a)-o-Dichloranilin und m-Chloranilin neben a-Trichloranilin. Man löst die Acetylverbindung des m-Chloranilins in Essigsäure (von 90 pCt.), leitet (2 Mol.) Chlor ein und trennt die Acetylderivate der beiden gebildeten Trichloraniline durch Auskochen mit Essigsäure (von 50 pCt.); v-Trichloracetanilid ist darin viel leichter löslich.

Nadeln. Schmlzp. 67.5°, Sdp. 292° (im Dampf) bei 774.0 mm. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht v-Tetrachlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei 120—122°.

Tetrachloraniline $C_6HCl_4 . NH_2$.

1) a-Tetrachloranilin $\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$. Entsteht beim Chloriren von m-Chloranilin.

Nadeln. Schmlzp. 88°. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit a-Tetrachlorbenzol (Schmlzp. 50—51°).

Das Acetylderivat stellten wir durch Erhitzen von Tetrachloranilin mit Chloracetyl auf 100—125° dar. Es schmilzt bei 173—174° und wird selbst beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure nicht gespalten.

2) v-Tetrachloranilin $\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}$ erhielten wir durch Reduction von Nitro-v-Tetrachlorbenzol. Es schmilzt bei 118°.

3) s-Tetrachloranilin, $N\underset{1}{H_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{Cl}$ entsteht nach Lesimple [1]) bei der Reduction von Nitro-s-Tetrachlorbenzol. Schmelzpunkt 90°.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

---

489. Hermann Körner: Ueber Paradipropylbenzol und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 21. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Nachstehenden beschriebene Darstellung des Paradipropylbenzols vom p-Dibrombenzol (Schm. 89°) aus, vermittelst Normalpropylbromids und Natrium, sowie das Studium der hauptsächlichsten Derivate dieses neuen Kohlenwasserstoffes, geschah auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Paul Jannasch, und zwar im Anschluss an eine ausführlichere Untersuchung des p-Diäthylbenzols aus p-Dibrombenzol, Jodäthyl und Natrium, worüber demnächst einer der Schüler des genannten Chemikers nähere Mittheilungen machen wird.

Bei der Darstellung des Paradipropylbenzols stellte sich heraus, dass die beste Ausbeute statthat unter Beachtung folgender Verhältnisse. Bei Anwendung von Propyljodid zeigte sich die Ausbeute nicht so ergiebig, wie bei der des Brompropyls, zweitens begann, wenn letzteres angewandt wurde, die Reaction schon von selbst bei gewöhnlicher Temperatur und verlief regelmässiger. Ein Verdünnen der Mischung von Propylbromid und p-Dibrombenzol mit reinem Benzol empfiehlt sich ebenfalls als vortheilhaft. In Kolben mit hohen, weiten Steigeröhren wurden je (1 Mol.) 25.0 g $p\text{-}C_6H_4Br_2$, (3 Mol.) 39.0 g C_3H_7Br und (6 Mol.) 14.6 g Na, letzteres in frisch geschnittenen, dünnen Scheiben, mit 10 g reinem Benzol gemischt und 24 Stunden hingestellt, welche Zeit im Durchschnitt ausreichte zur Vollendung der freiwillig eintretenden Reaction. Darauf wurde der Inhalt jedes Kolbens mit noch 10 g Propylbromid versetzt und am aufgerichteten Kühler durch Quecksilber abgesperrt, im Paraffinbade zwei Stunden lang auf 120° C. erhitzt.

Nach beendetem Erhitzen destillirte ich mit freier Flamme ab und trennte das gewonnene Kohlenwasserstoffgemisch durch fractionirte Destillation. Aus 150.0 g p-Dibrombenzol erhielt ich 11.0 g chemisch reines Paradipropylbenzol, welches bei 220—222° C. constant siedete, ohne hierbei Natrium im Geringsten anzugreifen.

Das p-Dipropylbenzol,

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_3H_7^{I}\\C_3H_7^{IV}\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}(CH_2\cdots CH_2\cdots CH_3)^{I}\\(CH_2\cdots CH_2\cdots CH_3)^{IV}\end{matrix}\right. = C_{12}H_{18},$$

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1868, 227.

ist eine farblose, stark lichtbrechende, in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit von aromatischem, an Sassafrasöl erinnerndem Geruch. Es schwimmt auf Wasser und verbrennt angezündet mit stark russender Flamme. Mit heissen Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht.

Paradipropylbenzol-Sulfosäure
$C_6H_3(C_3H_7)_2HSO_3$.

Dieselbe wurde aus ihrem Bleisalze dargestellt durch Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoffgas, Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade und Auskrystallisiren über Schwefelsäure. Sie krystallisirt in Büscheln von feinen, perlmutterglänzenden Nadeln, ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei + 62° C.

Paradipropylbenzolsulfosaures Blei
$[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Pb + H_2O$.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem ich p-Dipropylbenzol mit so viel rauchender Schwefelsäure anhaltend schüttelte und digerirte als nöthig war, um eine in Wasser klar lösliche Verbindung zu geben. Letztere wurde mit reinem Bleicarbonat übersättigt, erwärmt, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das erhaltene Bleisalz krystallisirt in concentrisch vereinigten, hübschen, seidenglänzenden Nadelgruppen.

0.36475 g des lufttrockenen Salzes bei 200° bis zu constantem Gewicht getrocknet, verloren 0.0120 g Wasser. 0.35275 trockenes Salz mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht gaben 0.15435 g $PbSO_4$ = 29.91 pCt. Pb.

	Berechnet für $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Pb,H_2O$	Gefunden
H_2O	2.95 pCt.	3.29 pCt.
Pb	30.04 -	29.91 -

Paradipropylbenzolsulfosaures Barium
$[C_6H_3(C_2H_7)_2SO_3]_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$.

wurde aus dem p-Dipropylbenzolsulfosaurem Blei dargestellt durch Ausfällung des Bleies mit Schwefelsäure und Erwärmung der abfiltrirten Flüssigkeit mit überschüssigem Bariumcarbonat. Es krystallisirt in feinen, weissen, zu kugeligen Gebilden vereinigten Nadeln, verliert ähnlich dem Bleisalze sehr schwer sämmtliches Krystallwasser und kann ohne Nachtheil auf 180° erhitzt werden.

1.00 g des lufttrockenen Salzes bei 180° bis zu constantem Gewicht getrocknet gab 0.0144 g H_2O = 1.44 pCt. Zur Bariumbestimmung wurden 0.1381 wasserfreies Salz mit Schwefelsäure direct im Tiegel zersetzt und 0.0519 g $BaSO_4$ nach dem Glühen gefunden = 22.096 pCt. Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22.17 pCt.	22.096 pCt.
H_2O ½ Mol.	1.43 -	1.44 -

Paradipropylbenzolsulfosaures Calcium
$[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Ca + 9H_2O$.

Dieses Salz stellte ich aus dem Bleisalze dar durch Ausfällung des Bleis mittelst Schwefelsäure und Erwärmen der abfiltrirten Flüssigkeit mit reinem Calciumcarbonat. Durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol wurde das noch gelöste Calciumsulfat entfernt, und nun erst das Filtrat, nach Abdestillation des Alkohols, zur Krystallisation eingedampft.

Das Kalksalz krystallisirt in grossen, orthorhombischen, glänzenden, farblosen Prismen, welche durch zwei Domaflächen abgestumpft sind. Es verliert an der Luft, wahrscheinlich durch Wasserverlust, sehr bald seinen Glanz.

1) Zur Wasserbestimmung wurden mit Fliesspapier abgepresste Krystalle, 0.2634 g bei 160° bis zu constantem Gewicht getrocknet; sie verloren dabei 0.0639 g H_2O = 24.25 pCt.

2) Calcium-Bestimmung. 0.1995 g wasserfreies Salz mit Schwefelsäure zersetzt und nachher geglüht gaben 0.0523 g $CaSO_4$ = 7.69 pCt. Ca.

	Berechnet	Gefunden
H_2O 9 Mol.	23.68 pCt.	24.25 pCt.
Ca	7.66 -	7.69 -

Dinitroparadipropylbenzol
$C_2H_6(C_3H_7)_2(NO_2)_2$ [Schmelzp. 65°].

Diese Nitroverbindung entsteht, wenn p-Dipropylbenzol tropfenweis, unter Abkühlung, in rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Die erhaltene Lösung schüttet man in viel kaltes Wasser, sammelt die ausgefallene Nitroverbindung auf einem Filter, wäscht aus und krystallisirt das abgepresste und getrocknete Präparat aus Alkohol um.

Die Krystalle bilden grosse, rechtwinklige, farblose Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind; sie färben sich beim Liegen an der Luft etwas gelblich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 65°. Gleichzeitig neben dieser krystallisirten Nitroverbindung entsteht noch ein flüssiges Produkt, über dessen Zusammensetzung ich in der später erscheinenden ausführlicheren Abhandlung das Nähere angeben werde.

Eine Verbrennung der vorliegenden Krystalle mit Kupferoxyd, sowie eine volumetrische Stickstoffbestimmung derselben, ergab die folgenden Zahlenwerthe:

	Berechnet	Gefunden
C	57.14 pCt.	57.39 pCt.
H	6.34 -	6.70 -
O	25.39 -	— -
N	11.11 -	11.90 -

Propylbenzoësäure
$C_6H_4 . C_3H_7 . COOH$ [Schmelzp. 140°].

Dieselbe wurde dargestellt durch Oxydation des Paradipropylbenzols mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. gewöhnliche rohe concentrirte NO_3H verdrünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser). Die durch anhaltendes Kochen mit obigem Gemisch gewonnene Säure reinigt man zunächst durch Destillation im Dampfstrom, verdampft das mit Natriumcarbonat alkalisch gemachte Destillat auf ein kleines Volumen, fällt mit Chlorwasserstoffsäure und sammelt die ausgeschiedene Säure auf einem Filter. Nach dem Auswaschen, Abpressen und Trocknen befreit man die erhaltene Säure durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von den letzten noch anhängenden Spuren von Nitrosäure. Die so gereinigte, mit Wasserdämpfen flüchtige, einbasische Säure ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, selbst in siedendem Wasser nur schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform.

Aus der siedend heissen wässerigen Lösung krystallisirt sie in kleinen, lebhaft glänzenden Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop als monokline, sechsseitige, schiefrhombische Prismen erweisen. Aus Alkohol, Benzol, Aether oder Chloroform krystallisirt sie in compacteren Krystallen, die aber dieselbe charakteristische Form zeigen. Sie sublimirt in langen und breiten Nadeln.

Der Schmelzpunkt der krystallisirten, der sublimirten, wie auch der aus ihren Salzen durch Salzsäure ausgefällten Säure liegt genau bei 140° C.

Die Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd lieferte folgende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.17 pCt.	73.37 pCt.
H	7.31 -	7.72 -

Propylbenzoësaures Barium
$(C_6H_4, C_3H_7, COO)_2Ba + 2H_2O$.

Propylbenzoësäure wurde mit in Wasser vertheiltem reinen Bariumcarbonat erhitzt, die Lösung abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht. Das so erhaltene Salz krystallisirt in grossen, weissen, atlasglänzenden Blättern oder Tafeln. Es ist in Wasser bedeutend schwieriger löslich als benzoësaures oder äthylbenzoësaures Barium.

1) 0.2389 g des lufttrockenen Salzes bei 160° bis zu constantem Gewicht getrocknet, gaben 0.01775 g H_2O = 7.43 pCt.

2) 0.22115 g wasserfreies Salz, mit Schwefelsäure zersetzt und nachher geglüht, gaben 0.1113 g $BaSO_4$ = 29.58 pCt. Ba.

		Berechnet	Gefunden
H_2O	2 Mol.	7.21 pCt.	7.43 pCt.
Ba		29.45 -	29.58 -

Propylbenzoësaures Calcium
$(C_6H_4, C_3H_7, COO)_2Ca + 3H_2O$.

Durch Erhitzen von in Wasser vertheilter Propylbenzoësäure mit reinem Calciumcarbonat erhalten. Das Salz krystallisirt in feinen, weissen, atlasglänzenden Nadeln. Es ist in Wasser leichter löslich als das Bariumsalz.

1) 0.2534 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0.03365 g H_2O = 13.27 pCt.

2) 0.21975 g wasserfreies Salz gaben 0.08155 g $CaSO_4$ = 10.91 pCt. Ca.

	Berechnet	Gefunden
H_2O 3 Mol.	12.83 pCt.	13.27 pCt.
Ca	10.91 -	10.91 -

Durch Eintragen des Paradipropylbenzols in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure, erhielt ich einen in Nadeln krystallisirenden, bei 54° schmelzenden Nitrokörper. Ebenso wurde bei Behandlung des Paradipropylbenzols mit überschüssigem Brom eine aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Bromverbindung erhalten. Ueber die Natur dieser Derivate werde ich später ebenfalls ausführlichere Mittheilung machen.

Göttingen, im August 1878.

---

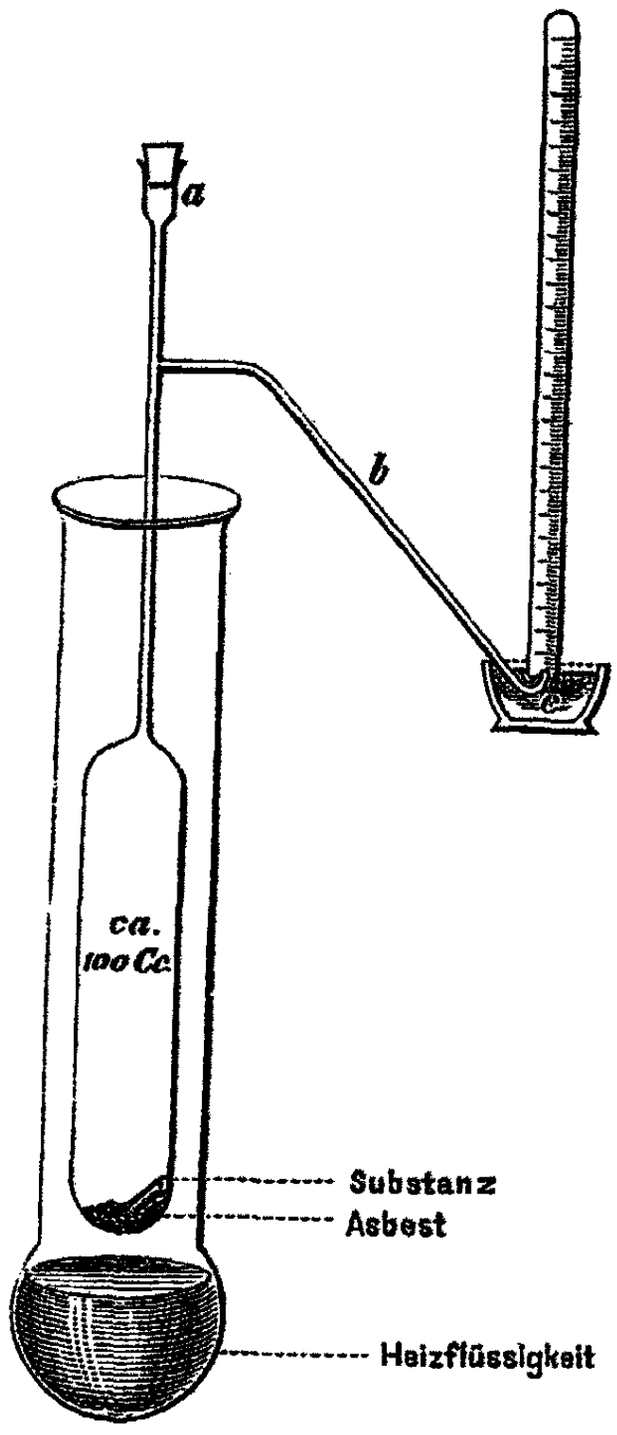
490. Victor Meyer: Zur Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (XI, 1684) beschreibt Herr A. W. Hofmann eine interessante Methode der Dampfdichtebestimmung, bei welcher der Dampf einer gewogenen Substanzprobe sich in einem, mit Luft erfüllten Rohr befindet, und sein Volumen durch Bestimmung der durch ihn verdrängten Luft ermittelt wird. Nach einem Verfahren, dessen Princip diesem sehr ähnlich ist, habe ich im Sommer 1877 und auch in diesem Frühjahre eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt, welche ich bisher der Gesellschaft noch nicht mitgetheilt habe, da es mein Wunsch war, das Verfahren, das bezüglich der Schärfe der Zahlen noch nicht strengsten Anforderungen entspricht, noch weiter auszubilden, über die ich nun aber kurz berichten möchte. Meine Absicht war dabei hauptsächlich, ein Verfahren auszuarbeiten für die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen.

Denkt man sich ein Gefäss von umstehend gezeichneter Form, mit ungefähr 100cc Inhalt, durch einen, stets bis zur Marke *a* einzu-

treibenden Kautschukpfropfen verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur eine constante werden. Es wird also aus der Abflussröhre *b* bei *c* keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, dass über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Oeffnung *c* keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über *c* eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestülpt, bei *a* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *a* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt, dass die Temperatur hoch genug sei, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolumen entsprechende Luftmenge bei *c* austreten, die mit der getheilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefässes nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, dass der Dampf nur den unteren Theil (etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$) des Gefässes erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden. Auch der Umstand, dass, wie aus neueren Untersuchungen folgt, das Volumen zweier chemisch nicht auf einander wirkenden Gase nicht immer genau gleich der Summe der Einzelvolume ist, lässt nur Fehler von geringer Grösse voraussehen, welche die Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung nicht beeinträchtigen.



Dass dies in der That der Fall ist, beweisen die folgenden, nach diesem Verfahren von mir gemeinschaftlich mit Hrn. J. Züblin ausgeführten Bestimmungen. Diese ergaben freilich keine ganz scharfen Zahlen, immerhin solche, welche über die Molekulargewichte keinen Zweifel lassen:

Chloroform (im Wasserdampf)

Theorie	Gefunden						
4.13	4.32	4.51	4.44	4.34	4.40	4.38	4.36

Schwefelkohlenstoff (im Wasserdampf)

Theorie	Gefunden		
2.63	2.87	2.91	2.92

Chloroform (im Anilindampf)

Theorie	Gefunden
4.13	4.31

Wasser (im Anilindampf)

Theorie	Gefunden		
0.62	0.69	0.66	0.62

Xylol (im Anilindampf)

Theorie	Gefunden	
3.66	3.87	3.83

Brombenzol (im Anilindampf)

Theorie	Gefunden				
5.43	5.11	5.77	5.59	5.13	5.0

Anilin (im Dampf von Aethylbenzoat)

Theorie	Gefunden	
3.21	3.27	3.37

Anilin (im Dampf von Amylbenzoat)

Theorie	Gefunden
3.21	3.29

Cymol (im Dampf von Aethylbenzoat)

Theorie	Gefunden
4.63	4.75

Phenol (im Dampf von Aethylbenzoat)

Theorie	Gefunden	
3.25	3.28	2.98.

Charakteristisch für dies Verfahren ist, dass bei demselben weder der Inhalt des Gefässes, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt, da ja das Dampfvolum immer in Gestalt eines ihm gleichen Luftvolumens bei Zimmertemperatur gemessen wird. Nur die Zimmertemperatur, das Substanzgewicht, der Barometerstand und das Volumen der in die Messröhre getriebenen Luft werden bestimmt. Die Dichte schwer flüchtiger Körper kann daher im Metallbade bei sehr hoher, unbekannter Temperatur bestimmt werden.

Bezüglich des Princips der Methode erinnere ich noch an Bunsen's bekannten Vorlesungsversuch zur Electrolyse der Salzsäure, bei welchem das Chlor durch Messung des von ihm verdrängten Luftvolumens bestimmt wird, sowie Dumas' Mittheilung über Versuche von Dulong zur Bestimmung der Dampfdichte (compt. rend. 78, 536).

Zürich, October 1878.

---

491. Victor Meyer: Notiz über das Vorkommen von Furfurol im käuflichen Eisessig.

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich gelegentlich mitgetheilt (diese Berichte XI, 697), dass eine, aus bester Quelle als „99—100 procentiger Eisessig" bezogene Essigsäure, ein anscheinend tadelloses Präparat, die Eigenthümlichkeit habe, sich mit Anilin prachtvoll roth zu färben, und dass diese Eigenheit durch Destillation des Eisessigs über Chromsäure aufgehoben werde. Von meinem Freunde Hrn. Dr. H. Caro darauf aufmerksam gemacht, dass eine derartige Färbung durch Furfurol hervorgebracht werde (Vgl. Stenhouse, J. B. 1870, S. 763), habe ich mich überzeugt, dass die Anwesenheit dieses Aldehyds in der That die Ursache des Phänomens ist, und dass man eine Färbung, die nicht nur bezüglich der Nüance, sondern auch des sehr charakteristischen Absorptionsspectrums mit der erwähnten absolut identisch ist, erhält, wenn man zu einer Mischung von Anilin und reinem Eisessig eine Spur Furfurol bringt.

Durch vergleichende colorimetrische Versuche wurde festgestellt, dass der betreffende Eisessig im Liter ca. 0.108 g Furfurol enthält.

Zürich, October 1878.

---

492. J. Erdmann: Ueber die Veränderlichkeit des Rothweinfarbstoffes.

(Eingegangen am 28. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist eine unbestreitbare Thatsache, dass wir auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen noch Manches zu lernen haben und noch viele Erfahrungen sammeln müssen, bevor wir in jeder Richtung mit der nöthigen Sicherheit und Ruhe als gerichtliche Experten auftreten können.

Die naheliegenden Gründe hierfür werden jedem chemischen Sachverständigen von vornherein einleuchten, dem es darum zu thun ist, die wirkliche Sachlage sich klar vor Augen zu führen und dem bei Abgabe eines Verdicts an die Behörde über die Echtheit einer Waare

die oft grosse Verantwortlichkeit seines Ausspruches stets als eine Mahnung zur Vorsicht und Gewissenhaftigkeit vorschwebt.

Zu der Kategorie der schwierigen Untersuchungen von Lebensmitteln gehört unstreitig auch die Entscheidung der Frage, ob und durch welches Mittel der Rothweinfarbstoff gefälscht worden ist.

Es sind allerdings in den letzten Jahren zahlreiche und zum Theil auch umfangreiche und sehr beachtenswerthe Arbeiten über diesen Gegenstand publicirt worden, jedoch scheint mir im Hinblick auf die Veränderlichkeis des echten Rothweinfarbstoffes und über das chemische Verhalten des jungen im Vergleich zum alten Farbstoff noch manche Lücke in unserem Wissen unausgefüllt; und ich sollte denken, dass es in erster Linie unser Bestreben sein müsste, uns mit dem eigenartigen Wesen des echten Farbstoffes eingehend zu beschäftigen, bevor wir mit einem leicht veränderlichen und noch nicht hinreichend charakterisirten Körper alle möglichen Mischungen vornehmen und die fremdartigen Zusätze analytisch nachzuweisen suchen.

Aus diesem Grunde richtete ich in der nachfolgenden Arbeit mein besonderes Augenmerk auf gewisse Umwandlungen, die der echte Farbstoff des Rothweins im Laufe der Jahre durchzumachen hat.

Da es etwa einen Zeitraum von 6—9 Jahren erfordern würde, um die bezüglichen Veränderungen des jüngsten Jahrganges irgend eines Rothweins im Laufe der Zeit hinreichend zu ergründen, so musste ich mir im Interesse der schnellen Förderung meiner Arbeit dadurch helfen, dass ich von einer Weinpflanzung eine Serie von verschiedenen Jahrgängen untersuchte.

Einem zuverlässigen Weinhaus in Bordeaux verdanke ich die Zusendung solcher Weinproben aus den letzten und früheren Jahren in unzweifelhaft echter Beschaffenheit.

Meine ersten Prüfungen beziehen sich auf eine Weinsorte mit der Bezeichnung: „Chat. Cantenac Brown“ und stellte ich die nothwendigen Fundamentalversuche mit dem Jahrgang 1877 an.

I. Fundamental-Versuch.

Mischt man den dunkelviolettrothen Wein mit Wasser und neutralisirt denselben genau mit Ammoniak, so erhält man die bekannte bouteillengrüne Färbung. Setzt man dagegen vor der Neutralisation einige Tropfen concentrirter Salzsäure zu, so tritt durch Zusatz von Ammoniak eine prachtvoll grünlich dunkelblaue Farbe auf. Welche Erscheinung darauf hindeutet, dass durch die Salzsäure eine Spaltung des Weinfarbstoffs eingetreten ist, und zwar in der Art, dass wir jetzt zwei Farbstoffe in Lösung haben, von denen der eine mit Ammoniak blau und der andere mit demselben Reagens grün wird.

II. Fundamental-Versuch.

Es musste nun meine Aufgabe sein, diese Farbstoffe von einander zu trennen, um die oben bezeichnete Reaction mit den einzelnen Farbstoffen vornehmen zu können. Dieses geschah wie folgt: 10 ccm Wein[1]) wurden mit 40 ccm Wasser vermischt und dann mit 8 Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert, wodurch die Flüssigkeit neben dem Violettroth einen gelbrothen Ton annahm. Schüttelt man nun diese Mischung mit 16 ccm Amylalkohol tüchtig durch, so scheidet sich nach einiger Zeit der letztere mit prächtig dunkel violettrother Farbe ab, während die darunter stehende Flüssigkeit einen mehr gelbrothen Farbenton zeigt mit einem Stich in's Violettrothe, welche Nüance ich als „kirschroth" bezeichnen will.

a) Hebt man mit einer Kautschukpipette einen kleinen Theil des Amylalkohols ab, und versetzt denselben, ohne zu schütteln, in einem weiten Probircylinder etwa mit einem gleichen Volumen Wasser und fügt unter mässigem Schütteln ein oder zwei Tropfen concentrirter Ammoniakflüssigkeit hinzu, so entfärbt sich der Amylalkohol und die darunter befindliche Mischung wird zunächst hellgrün und dann bräunlich grün. Zum Gelingen dieses Versuches ist es erforderlich, die wässerige Flüssigkeit sehr schwach alkalisch zu machen, was in den meisten Fällen, wenn nur wenige Cubikcentimeter des Amylalkohols zur Verwendung gelangten, mit der oben angeführten Menge von Ammoniak gelingt.

b) Bringt man eine Probe der unter dem Amylalkohol befindlichen salzsauren Flüssigkeit in ein weites Probirgläschen und neutralisirt sehr vorsichtig mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, so erzeugt der erste Tropfen des Neutralisationsmittels, der im Ueberschuss zugesetzt worden ist, eine schöne indigoblaue Färbung. Ist die Neutralisation mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt, so hält sich die Farbe etwa 6—10 Minuten und geht dann in grünlichblau über und später in blaugrün, grün und braungrün. Ein erheblicher Ueberschuss von Ammoniak veranlasst eine schnelle Umwandlung der indigoblauen Färbung in die vorerwähnten Nüancen.

Aus dem Versuche a) geht hervor, dass durch den Amylalkohol dasjenige Spaltungsprodukt des Rothweinfarbstoffs ausgezogen worden ist, das mit Ammoniak eine grüne Reaction giebt, und aus dem Versuche b) ersehen wir, dass in der wässerigen Flüssigkeit ein Farbstoff verbleibt, der mit Ammoniak indigoblau gefärbt wird.

Entfernt man nun den ersten Amylakoholauszug und schüttelt noch mehrmals mit gleichen Portionen dieses Lösungsmittels, so erhält man schwach violettroth gefärbte Lösungen des Farbstoffes, die mit

[1]) Bei den stark gefärbten Originalweinen ist diese Menge ausreichend; von verdünnten Weinen ist entsprechend mehr zu nehmen.

Ammoniak nur schwach grüne Reactionen geben. Mithin wird die Hauptmasse des fraglichen Farbstoffs beim ersten Ausschütteln gewonnen, und die zurückbleibenden geringen Antheile desselben stören das Eintreten der indigoblauen Reaction in der wässerigen Flüssigkeit in keiner Weise. Einen geringen violettrothen Schein behält der Amylalkohol auch noch beim dritten und vierten Auszuge, in Folge des starken Färbungsvermögens des Pigments. Schüttelt man nun in gleicher Weise verdünnten Rothwein ohne Zusatz von Salzsäure mit Amylalkohol, so nimmt der letztere nur eine schwach violettrothe Farbe an, und die darunter stehende Lösung zeigt die ursprüngliche Färbung des verdünnten Weins.

Eine kleine Probe des sich hierbei abscheidenden Amylalkohols, mit Wasser und Ammoniak in der oben erwähnten Weise behandelt, giebt dieselbe Reaction wie der mit Salzsäure behandelte Wein, aber bedeutend schwächer, woraus hervorzugehen scheint, dass neben der Farbstoffverbindung, die durch Salzsäure gespalten wird, noch geringe Antheile des im Amylalkohol löslichen Spaltungsprodukts frei im Wein vorhanden sind.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass der unter dem Amylalkohol befindliche verdünnte, salzsäurefreie Wein mit Ammoniak die gewöhnliche bouteillengrüne Färbung zeigt.

Es war nun die Frage zu entscheiden, wie verhalten sich die älteren Jahrgänge desselben Weins gegen den von 1877, bei genauer Anwendung derselben Untersuchungsmethode, die unter dem zweiten Fundamentalversuch angegeben worden ist.

Der Uebersichtlichkeit wegen stelle ich die Reactionen sämmtlicher Jahrgänge in der folgenden Tabelle zusammen und werde dann die Resultate der Prüfungen weiter unten einer Beleuchtung unterziehen.

Bevor ich auf die Besprechung der Untersuchungsresultate eingehe, schicke ich voraus, dass es unmöglich ist, in eine Tabelle alle die zarten Farbenübergänge aufzunehmen, wie sich dieselben in der That den beobachtenden Augen darstellen, und dass man genöthigt ist, nur die vorwiegenden Nüancen anzugeben. Auch hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass die Eindrücke, die gemischte Farben in den Augen verschiedener Individuen hervorrufen, nicht immer dieselben sind.

Wir sehen aus den gegebenen Thatsachen der Tabelle, dass der Cantenac von 1877 noch beide Reactionen eines jungen Weins zeigt. Im Jahrgang 1876 dagegen nimmt die Veränderung des Farbstoffs ihren Anfang. Der im Amylalkohol lösliche Farbstoff zeigt hier schon eine entschieden andere Reaction, nämlich: „gelbgrün bis bräunlich gelb“ anstatt „grün bis braungrün.“

Die indigoblaue Reaction des andern Farbstoffs erscheint allerdings noch, aber sie ist einerseits nicht mehr so rein von Farbe, an-

Jahrgang.	Ursprüngliche Weinfarbe.	Färbung des Amylalkoholauszuges.	Färbung der salzsäurehaltigen Flüssigkeit.	Amylalkoholauszug mit Wasser und Ammoniak behandelt [Färbung der Ammoniakflüssigkeit].	Salzsäurehaltige Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt.
1877	violettroth	prächtig violettroth	kirschroth	hellgrün, dann braungrün	indigoblau [Reaction hält sich 6—10 Minuten]
1876	heller violettroth als der Jahrg. 1877	violettroth [nicht so intensiv als der Jg. 1877]	hell kirschroth	gelbgrün, dann bräunlich gelb	indigoblau, mit einem schwach grünlichen Schein [Reaction **sehr veränderlich**, schon in wenigen Minuten grünlich blau u. s. w.]
1875	heller violettroth als der Jahrg. 1876	schwächer violettroth	hell kirschroth	wie Jahrg. 1876	wie Jahrg. 1876
1874	heller violettroth als der Jahrg. 1875	schwach violettroth	hell kirschroth	gelbgrün, dann bräunlich gelb	grünlich blau, bald grün u. s. w.
1871	gelbroth	schwach gelbroth	gelbroth mit schwachem violettrothen Schein	momentan grünlich gelb, dann gleich röthlich gelb	momentan braungrün, dann sofort bräulich
1870	gelbroth [dieser Jahrgang zeigt eine besonders intensive Färbung]	schwach gelbroth	gelbroth	wie Jahrg. 1871	wie Jahrg. 1871
1869	gelbroth [heller als der Jahrg. 1870]	schwach gelbroth	gelbroth	wie Jahrg. 1870	wie Jahrg. 1870
1868	gelbroth [heller als der Jahrg. 1869]	sehr schwach gelbroth	gelbroth	wie Jahrg. 1869	wie Jahrg. 1869

dererseits besitzt dieselbe eine starke Neigung zum Uebergang in's Grünlichblaue u. s. w.

Der Jahrgang 1875 bietet nichts besonderes Neues in der Zersetzung des Farbstoffs dar. Der Cantenac von 1874 zeichnete sich dadurch aus, dass er selbst bei der sorgfältigsten Neutralisation mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht mehr gelang, die indigoblaue Farbe erscheinen zu lassen, sondern es entstand sofort eine grünlichblaue.

Die Jahrgänge 1873 und 1872 fehlten in der Serie und der Wein von 1871 zeigte in seinem Verhalten wieder wesentliche Verschiedenheiten von den jüngeren Sorten.

Der durch Amylalkohol ausgezogene Farbstoff wurde durch Ammoniak nur noch momentan gelbgrün und dann gleich röthlich gelb und der in der wässerigen salzsäurehaltigen Flüssigkeit nur einen Augenblick braungrün und dann gleich bräunlich.

Mit diesem Verhalten stimmen genau die älteren Jahrgänge von 1870, 1869 und 1868 überein und scheint demnach in der Zersetzung der Farbstoffs ein Stillstand eingetreten zu sein. Es entzieht sich vorläufig, da mir keine Proben früherer Jahrgänge zu Gebote stehen, meiner Beurtheilung, ob die Veränderung überhaupt ihr Ende erreicht hat, oder ob ältere Weine wiederum andere Reactionserscheinungen darbieten.

Ferner untersuchte ich noch eine kleine Serie von 3 Proben Wein, der mir als „Palus" eingesandt worden war.

Der Jahrgang 1876 dieses Weins zeigte noch beide Reactionen eines jungen Weins, während der Cantenac von 1876 schon den Anfang der Zersetzung des Farbstoffs deutlich erkennen liess. Mithin ist hierdurch bewiesen, dass unter gewissen Bedingungen der ursprüngliche Weinfarbstoff sich noch ein Jahr länger unverändert halten kann. Die Jahrgänge 1874 und 1875 des „Palus" entsprechen etwa den Reactionen des Cantenac von 1875 und 1876, die ja den Beginn der Veränderung beider Farbstoffe deutlich ergaben.

Leider ist es mir in Folge der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit der Spaltungsprodukte des Rothweinfarbstoffs bis jetzt nicht gelungen, die beiden Farbstoffe völlig rein und unverändert darzustellen, jedoch beweisen die vorstehenden Untersuchungen zur Genüge, welch' grosser Unterschied zwischen den Reactionen von jungen und alten Weinen nach der zur Verwendung gekommenen Prüfungsart vorhanden, und welch' grossen Täuschungen der Gerichtschemiker ausgesetzt ist, wenn er etwa die Reinheit des Farbstoffs eines älteren abgelagerten Rothweins nach den für junge oder wenige Jahre alte Rothweine ausgemittelten Reactionen, wie sie vorzugsweise in der heutigen chemischen Literatur coursiren, bemessen wollte.

Im Anschluss an die vorliegende Arbeit habe ich nach dem beschriebenen Verfahren auch Spaltungsversuche mit anderen Pflanzenfarbstoffen ausgeführt und zwar mit dem Resultat, dass manche derselben sich ebenfalls in zwei Körper spalten lassen, deren Verhalten in einigen Fällen dem der Rothweinfarbstoffe ähnlich, jedoch in den meisten Fällen sehr unähnlich ist.

Wenngleich ich mir in keiner Weise verhehle, dass die vorstehenden Mittheilungen nur als ein bescheidener Beitrag zur Lösung der Frage betreffs der Veränderlichkeit des Rothweinpigments zu betrachten sind, so hoffe ich doch meinen geehrten Fachgenossen dadurch die Anregung gegeben zu haben, durch eingehendere Untersuchungen in der von mir angedeuteten Richtung auf einem Gebiete mehr Licht zu verbreiten, das Jahre hindurch in der Fachliteratur und der Tagespresse ein vielbesprochenes, wichtiges Thema bildete und auf welchem sowohl im Interesse der Verkäufer und Consumenten, als auch in demjenigen der Gerichtschemiker eine sehr genaue Kenntniss sich als unabweisbares Bedürfniss herausgestellt hat.

Ottensen, im September 1878.

---

493. H. Burger: Spectroscopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Veranlassung zu der hier angedeuteten Arbeit über die Constitution von Lösungen, von der ich vorerst nur die Beobachtungsmethode mittheilen möchte, gaben die spectroscopischen Versuche des Hrn. Melde: Ueber Absorption des Lichts durch Gemische von farbigen Flüssigkeiten [1]).

Melde ist meines Wissens bis jetzt der Einzige gewesen, der in dieser Richtung ausgedehntere Beobachtungen angestellt hat. Er stellte sich dabei hauptsächlich folgende Fragen:

1) Bleiben Absorptionsstreifen, welche eine farbige Flüssigkeit für sich an gewissen Stellen erzeugt, und welche bei allen Verdünnungen mit dem ursprünglichen Lösungsmittel diese Lage von ihrem ersten Auftreten bis zum Verschwinden beibehalten, auch dann an ihren ursprünglichen Stellen, wenn man die Flüssigkeit mit einer oder mehreren anderen farbigen Flüssigkeiten mischt, ohne dass also hierbei von eigentlich chemischen Umänderungen die Rede sein kann?

2) Kann die veränderte Temperatur allein bei einer Flüssigkeit, welche Absorptionsstreifen zeigt, eine Verschiebung bewirken?

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 91 und Bd. CXXVI, S. 264.

Seine Beobachtungen, namentlich die erste der beiden Fragen betreffend, ergaben sehr interessante Resultate. Es fanden sich zuweilen scheinbare Aenderungen der Absorptionsverhältnisse; so hat Melde z. B. gefunden, dass bei Mischungen von Carmin mit schwefelsaurem Kupferoxydamon oder chromsaurem Kali im ersten Fall die Absorptionsstreifen nach Roth, im zweiten Fall nach Blau hinrücken; während Anilinblau oder Fuchsin mit Pikrinsäure gemischt die Lage der Absorptionsstreifen nicht zu ändern im Stande sind.

Ferner hat er bemerkt, dass zwei Stoffe, von denen jeder einen Streifen liefert, die beide einander nahe liegen, und von denen der eine den anderen an Intensität beträchtlich überragt, bei der Mischung nicht immer beide Streifen zeigen, sondern unter Umständen nur den intensiveren, oder wenn die Menge des stärker absorbirenden Stoffes vermindert wird, einen in der Mittellage zwischen den beiden ursprünglichen.

In der Absicht, in der von Melde angebahnten Weise weitere Untersuchungen vorzunehmen, stellte ich mir als nächste Aufgabe einige Controlversuche mit den von Melde angewandten Substanzen anzustellen.

Die zum Theil sehr auffallenden Resultate der Melde'schen Beobachtungen und Meinungsäusserungen der HH. Magnus und H. W. Vogel [1]) hierüber, bestärkten mich jedoch in der Vermuthung, dass hier chemische Wirkungen mit ins Spiel treten. Es musste mir deshalb vor Allem daran liegen, den wahren Thatbestand zu ermitteln und fand ich alsbald, ohne sonstige chemische Hülfsmittel auf rein optischem Wege den gewünschten Aufschluss hierüber. Von der Voraussetzung ausgehend, dass es, wenn zwei Stoffe nicht chemisch aufeinander einwirken, in Bezug auf das Spectrum einerlei sei, ob die betreffenden Flüssigkeiten in gleichlangen Röhren hintereinander gestellt oder in einer Mischung von den gleichen Flüssigkeitsmengen in einer genau doppelt so langen Röhre als jede der andern vor den Spalt des Spectralapparates gebracht werden, ein Verfahren, welchem in optischer Hinsicht nichts zu widersprechen scheint, und das durch die vielfach von mir angestellten Versuche als durchaus zuverlässig sich erwies, liess ich mir einen Apparat construiren, der solche Beobachtungen und namentlich auch in Bezug auf die zweite Frage genaue Resultate auf einfache Weise zu liefern im Stande ist.

Ein aus starkem Messingblech bestehender prismatischer Kasten, 24 cm lang und 14.5 cm breit, war auf beiden Längsseiten mit vier runden Oeffnungen versehen, in welche die Glasröhren, in Messinghülsen ruhend, eingeschaltet werden konnten. In die ersten beiden

[1]) Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe von Herm. W. Vogel S. 212 und 123.

Hülsen wurden Glasröhren von genau 50 mm Länge, in die dritte zwei Röhren von derselben Länge hintereinander und endlich in die vierte ein solches von genau 100 mm Länge eingesetzt. Die Röhren waren mit angeschmolzenem trichterförmigen Röhrchen versehen, welches einmal zum Eingiessen der Flüssigkeit und dann beim Erwärmen als Sicherheitsröhre dient. Der Durchmesser aller Röhren betrug 25 mm. Die Oeffnungen derselben wurden mit Platten von Spiegelglas durch Messingschrauben hermetisch verschlossen. Die Hülsen selbst waren vielfach durchlöchert und durch weitere Schrauben dem Kasten so angefügt, dass sie auch nach Aussen hin einen guten Verschluss boten. Die so in die Oeffnungen des Kastens eingefügten Röhren wurden alsdann mit einem Wasserbad umgeben, welches durch eine untergestellte kräftige Flamme auf erhöhte Temperatur gebracht werden konnte. In der Mitte des Kastens war ein feines Termometer, sowie ein Gasregulator eingesetzt, welche es ermöglichten, während verschiedenen Temperaturintervallen, Beobachtungen anzustellen. Damit die Temperatur in allen Schichten des Wasserbades eine gleiche war, wurden zwei dünne, vielfach durchlöcherte Messingplatten, die durch Stäbchen mit einander in Verbindung standen und mit einer Handhabe versehen, als Rührvorrichtung dienten, fleissig in Bewegung gesetzt. Um endlich das lästige und zu Fehlern Veranlassung gebende Verschieben von Lichtquelle und Spectralapparat zu eliminiren, konnte der ganze Apparat mit Einschluss der Erwärmungsquelle für das Wasserbad auf einem Schienengeleise hin- und herbewegt werden.

Auf diese Weise kann man, wie leicht ersichtlich, bei einer einzigen Versuchsreihe einmal die Einzelspectren der beiden angewendeten farbigen Flüssigkeiten, dann die Combination dieser Spectren und endlich das Spectrum der Mischung und zwar sämmtlich bei gleichen Temperaturen beobachten.

Im Anschluss an die Untersuchungen über die chemische Einwirkung der von Melde angewandten Flüssigkeitsgemische, schien es mir interessant, die Constitution der Lösungen anorganischer Salze, namentlich von $CoSO_4$, $CoCl_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, Na_2SO_4, $NaCl$ etc. nach der von mir angewandten Methode zu untersuchen und möchte ich mir die Mittheilung der Resultate meiner Beobachtungen für eine spätere Nummer vorbehalten.

Bonn, den 21. October 1878.

494. C. Etti: Ueber das malabrische Kinogummi und eine daraus zu erhaltende neue Substanz, das Kinoïn.

[Der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien am 18. Juli 1878 vorgelegt und im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

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

Das Kinogummi, von dem bekanntlich mehrere Sorten von verschiedener Abstammung im Handel vorkommen, wurde schon öfters untersucht. Die Angaben von Berzelius, Gerding und Hennig nicht weiter berührend, erwähne ich, dass Eisfeldt[1]) Brenzkatechin sowohl durch Ausziehen des malabrischen Kino mit Aether erhielt, als auch aus der durch trockene Destillation des Gummi erhaltenen Flüssigkeit, welche zugleich „nach Kreosot roch". Hlasiwetz und Malin[2]) stellten aus einer nicht näher bezeichneten Kinosorte durch Schmelzen mit Kaliumhydrat Phloroglucin und Protocatechusäure dar. Auf ähnliche Art erhielt Stenhouse[3]) aus einem ostindischen Kino Protocatechusäure.

Aus einem Kino, dessen Aussehen dem von den Lehrbüchern der Pharmacognosie als malabrischen bezeichneten vollkommen entspricht, bekam ich durch Ausziehen mit Aether eine farblose, sehr schön krystallisirende Substanz, die ich mit dem Namen „Kinoïn" belegen will.

Obwohl ich bei Beginn der Untersuchung dasselbe durch Extraktion des Kino mit Aether gewonnen habe, so fand ich es später für vortheilhafter, den im Nachfolgenden zu beschreibenden Weg einzuschlagen, weil beim Extrahiren mit Aether das Kino sehr bald zusammenbackt und dadurch ein vollständiges Ausziehen desselben unmöglich wird. In zum Kochen erhitzte verdünnte Salzsäure (1 : 5) wird die Hälfte ihres Gewichtes Kino eingetragen. Alsbald scheidet sich das Kinoroth als weiche, nach der Entfernung des Feuers langsam fest werdende Masse aus, während das Kinoïn mit geringer Menge Kinoroth verunreinigt in Lösung bleibt. Den Rückstand kocht man nochmals mit Wasser aus, vereinigt diesen Auszug mit dem anfänglich erhaltenen und schüttelt ihn nach dem Erkalten mit Aether öfter aus. Nach Entfernung des Aethers findet sich ein krystallinischer, roth gefärbter Rückstand vor, der in wenig heissem Wasser aufgenommen wird. Nach dem Erkalten scheiden sich ziemlich farblose Krystalle aus, während am Boden eine geringe Menge von harzähnlichem Kinoroth haftet, das noch Kinoïnkrystalle einschliesst, die ihm durch kochendes Wasser entzogen werden können. Durch mehr-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 92, 102.
[2]) Ebendaselbst 134, 122.
[3]) Ebendaselbst 177, 187.

maliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man reine, farblose Krystalle von Kinoïn, dessen Ausbeute aus einem Kilo Kinogummi etwa 15 g betrug.

Das Kinoïn krystallisirt in farblosen, deutlich ausgebildeten Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser leicht, in Weingeist bei jeder Concentration sehr leicht löslich sind. Aether nimmt weniger davon auf. Die weingeistigen und wässerigen Lösungen verändern sich beim längeren Stehen an der Luft, beim Kochen mit Säuren und beim Abdampfen nicht, geben mit Leim keinen Niederschlag und werden durch Eisenchlorid roth gefärbt. Feuchte Krystalle, auf dem Wasserbade getrocknet, verändern sich unter Rothfärbung. Das Kinoïn ist wasserfrei und durch Trocknen über Schwefelsäure, von anhängender Feuchtigkeit befreit, lieferte es bei der Analyse folgendes Resultat:

	I.	II.
C	60.91 pCt.	61.08 pCt.
H	4.59 -	4.52 -

Daraus berechnet sich die Formel $C_{14}H_{12}O_6$, welche verlangt:

C	60.87 pCt.
H	4.35 -

Trocknet man Kinoïn bei 120—130° bis kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar ist, so nimmt es eine rothe Farbe an und wird amorph. Die so erhaltene Substanz ist in Wasser schwer, dagegen in Weingeist leicht löslich. Die Lösungen fällen nun Leim und die weingeistige hinterlässt beim Abdampfen einen intensiv roth gefärbten Rückstand, der, bei 120° getrocknet, bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

C	62.85 pCt.
H	4.35 -

Diese Werthe entsprechen der Formel $C_{28}H_{22}O_{11}$, welche

C	62.92 pCt.
H	4.15 -

verlangt und darauf hinweist, dass 2 Moleküle Kinoïn beim Erhitzen auf die angegebene Temperatur 1 Molekül Wasser verlieren.

Mit diesem Anhydride ist das Kinoroth, aus welchem das malabrische Kinogummi hauptsächlich besteht, identisch. Man erhält jenes aus diesem, indem man das Kinogummi in der zwölffachen Menge kochenden Wassers löst und die Lösung erkalten lässt, worauf das Kinoroth als harzähnlicher Niederschlag ausfällt, während Kinoïn und eine gummiartige Substanz in Lösung bleiben. Den Niederschlag löst man in der geringsten Menge verdünnten Weingeistes, filtrirt, fällt mit Wasser, wäscht aus und trocknet. Die bei 120° getrocknete Substanz enthält

C	62.91 pCt.
H	4.48 -

Dieses auf den angegebenen zwei Wegen dargestellte Anhydrid ist als Gerbstoff des Kinogummi zu betrachten. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt. Es ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Auf 160—170° erhitzt, schmilzt es und verliert nochmals Wasser. Erhält man es bei dieser Temperatur, so wird es nach einiger Zeit wieder fest, und wenn es constantes Gewicht angenommen hat, zeigt es folgende Zusammensetzung:

C	65.16 pCt.
H	4.16 -

welche Zahlen auf die Formel $C_{28}H_{20}O_{10}$ hinweisen, die verlangt:

C	65.12 pCt.
H	3.87 -

Es ergiebt sich daher, dass das erste Anhydrid durch die angegebene Behandlung noch ein Molekül Wasser verliert.

Den nämlichen Zweck erreicht man, wenn dasselbe mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht wird. Das zweite Anhydrid fällt ebenfalls Leim, ist von rother Farbe und amorph.

Um Aufschluss über die Constitution des Kinoïns zu erhalten, wurde dasselbe mit mässig starker Salzsäure in Röhren eingeschlossen und vier Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein beträchtlicher Druck, das entweichende Gas brannte mit schwach leuchtender, grün gesäumter Flamme (Chlormethyl). Der Inhalt derselben bestand aus einer röthlich gefärbten Flüssigkeit neben geringen Mengen einer dunkelrothen, harzigen Ausscheidung. Erstere wurde mit Wasser verdünnt, von letzterer abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und nach dessen Entfernung der krystallisirte Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung enthält vornehmlich zwei Körper neben Spuren des erwähnten rothen Harzes, welches durch Zusatz von etwas Bleiessig entfernt wird. Nach dem Entbleien resultirt ein fast farbloses Filtrat, das, auf dem Wasserbade eingeengt, mit Bariumcarbonat, zuletzt mit einigen Tropfen Aetzbarytlösung neutralisirt wird. Nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, blieb nach dem Verdampfen dieses eine krystallinische Substanz zurück, die in Wasser sehr leicht löslich ist und alle Eigenschaften des Brenzkatechins besass, dessen Gegenwart auch durch die Analyse der sublimirten Verbindung, die bei 102° schmilzt, bestätigt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	65.25 pCt.	65.45 pCt.
H	5.73 -	5.45 -

Die mit Baryt neutralisirte und vom Brenzkatechin befreite Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug liess beinahe farblose Kry-

stalle zurück, die nach dem Umkrystallisiren völlig farblos erschienen und, an der Luft getrocknet, bei 100°

I.	II.	III.
9.42	9.65	9.46

Procent Wasser verloren. Die wasserfreie Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	IV.	V.	VI.
C	49.27	49.25	49.24
H	3.82	3.78	3.77.

Diese Werthe führen zur Formel der Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$. (Berechnet für ein Molekül Krystallwasser 9.57 pCt. und für die wasserfreie Substanz C 49.41 pCt., H 3.53 pCt.)

Die aus Kinoïn dargestellte Gallussäure krystallisirt leicht aus Wasser in sehr langen, seidenglänzenden Prismen und zeigt die bekannten Reaktionen der Gallussäure [1]), besitzt aber den Schmelzpunkt 232°, während dieser gewöhnlich zu 200° angegeben wird. Diese Verschiedenheit veranlasste mich, noch folgende Derivate darzustellen, um eine etwaige Differenz auch hier constatiren zu können.

Die Dibromgallussäure, dargestellt durch Zusammenreiben der wasserfreien Säure mit überschüssigem Brom, krystallisirt mit einem Molekül Wasser, gab bei der Analyse genau für die Formel $C_7H_4Br_2O_5$ stimmende Zahlen und zeigte einen Schmelzpunkt von 150°. Für Dibromgallussäure giebt Grimaux [2]) den Schmelzpunkt zu 140° an.

Der Aethyläther, in gewöhnlicher Weise bereitet, schmolz bei 141°. Ernst und Zwenger [3]) geben 150° als Schmelzpunkt für diesen Aether an.

Beim vorsichtigen Erhitzen meiner Gallussäure im Wasserstoffstrome beobachtete ich, dass vor der beginnenden Zersetzung sich ein krystallinischer Anflug bildete, der Schmelzpunkt und Reactionen der angewendeten Gallussäure besass. Erst über 235° wurde ein Sublimat erhalten, das die sämmtlichen Reaktionen des Pyrogallols besass, aber bei 131° schmolz. Diese sonderbaren Erfahrungen veranlassten mich, Gallussäure und Pyrogallol aus verschiedenen Quellen vergleichend zu prüfen. Zu meiner Ueberraschung fand ich den Schmelzpunkt von Gallussäure an verschiedenen Präparaten sehr divergirend, nie aber unter 222°, nämlich 222—232—240°, und den der Pyrogallussäure stets zu 131°, während in den Lehrbüchern 115° oder 118° angegeben

---

[1]) Bezüglich der Reaktion von Eisenchlorid auf Gallussäure will ich anführen, dass die entstehenden Färbungen wesentlich von der Concentration der betreffenden Lösungen abhängen und zwischen schwarzblau, schwarzgrün, blau, grünlich und bräunlichgrün variiren. (Vergl. Gmelin's Handbuch der Chemie VI, 315.)

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, V. Supplementband 235.

[3]) Ebendaselbst 159, 29.

wird[1]). Diese auffallenden Differenzen bedürfen der Aufklärung, beziehungsweise der Richtigstellung. Bevor ich mich daher endgiltig über die Identität oder Verschiedenheit der vorliegenden Gallussäure ausspreche, will ich weitere vergleichende Versuche anstellen, über die ich seiner Zeit berichten werde.

Aus dem so eben Besprochenen geht hervor, dass das Kinoïn[2]) bei der Behandlung mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre in Chlormethyl, Gallussäure und Brenzkatechin zerfällt und daher als ein Gallussäure-Brenzkatechin-Methyläther angesehen werden kann, dem die früher angeführte, mit den verzeichneten Analysen genau übereinstimmende Formel $C_{14}H_{12}O_6$ zukommen muss.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kinoroth wenig eines wässerig-öligen Destillats, während die Hauptmasse der Substanz verkohlt. Bei der Fraktionirung des übergegangenen Oeles erhielt man hauptsächlich Phenol und Brenzkatechin. Dem ersteren waren geringe Mengen eines äherartigen Körpers (Anisol, Guajakol) beigemengt, da beim Erhitzen desselben mit HCl etwas Chlormethyl entstand; eine Trennung vom überschüssiger. Phenol konnte jedoch eben wegen den unbedeutenden Quantitäten nicht vorgenommen werden.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

---

495. W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Mono- und Diphenylarsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit der sich Phosphenylchlorid in grosser Menge direct aus Phosphorchlorür und Benzol darstellen lässt, veranlasste uns zu untersuchen, ob sich diese Reaction nicht verallgemeinern, namentlich zur Darstellung des dem Phosphenylchlorid entsprechenden Monophenylarsenchlorürs verwerthen lasse, und so zum Ausgangspunkt für die Darstellung einer grossen Reihe organischer Arsenverbindungen werden könne.

Ein Gemenge aus 1 Liter Arsenchlorür und ½ Liter Benzol wurde etwa 40 Stunden lang im Phosphenylapparat erhitzt und sodann fractionirt; es ergab sich dabei ein zwischen 240 und 260° siedender Antheil, der zu einer blättrig krystallinischen, von einer öligen Flüssigkeit durchdrungenen Masse erstarrte, und durch seinen, namentlich in der Wärme heftig reizenden Geruch, sowie durch seine energisch ätzende Wirkung auf die Haut die Anwesenheit von Monophenylarsenchlorür verrieth.

---

[1]) Nachträglich ersehe ich aus den Annalen der Chemie 179, 236, dass Stenhouse den Schmelzpunkt des reinen Pyrogallols bei 131.5° findet.

[2]) Aus dem Kinoroth wurden die nämlichen Spaltungsprodukte erhalten.

Der krystallinische Körper, welcher sich nebenbei gebildet hatte, wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten und als Diphenyl (Schmelzpunkt 70—71°) erkannt. Da eine Trennung desselben von dem Monophenylarsenchlorür weder durch Fractioniren, noch durch Lösungsmittel bewirkt werden konnte, so stellten wir zum Nachweis, dass sich letzeres wirklich gebildet hatte, aus einem Theil des erhaltenen Reactionsproduktes Monophenylarsensäure dar, indem wir in die unter Wasser geschmolzene Masse Chlor bis zur Sättigung einleiteten; aus dem Filtrat schied sich beim Verdampfen eine beträchtliche Menge schöner, nadelförmiger Krystalle aus, von reiner Monophenylarsensäure $C_6H_5AsO(OH)_2$. Den Eigenschaften dieser von dem einen von uns beschriebenen[1]) Säure ist Folgendes noch beizufügen. Beim Erhitzen beginnt die Säure schon bei 158° zu erweichen, doch tritt kein völliges Schmelzen ein, indem unter Entweichen von Wasser nicht schmelzendes Anhydrid entsteht. Erhitzt man stärker, so findet unter Abscheidung von Arsen und Kohle Zersetzung statt; beim längeren Kochen mit Chromsäuregemisch wird sie nicht verändert; durch Zink findet weder in alkalischer, noch in saurer Lösung eine Reduction statt. Die Salze der Säure mit den Alkalien und Erdalkalien sind nach der Formel $C_6H_5AsO.O_2H\overset{I}{M}$, beziehungsweise $(C_6H_5AsO.OH)_2O_2\overset{II}{M}$ zusammengesetzt; nur die Schwermetalle geben normale Salze. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich und konnten, mit Ausnahme des Ammoniumsalzes, welches jedoch rasch verwittert und leicht Ammoniak verliert, nicht krystallisirt erhalten werden. Das Calciumsalz ist ziemlich schwer löslich und bildet, durch Fällung hergestellt, perlmutterglänzende, fettig sich anfühlende Blättchen. Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser leicht, etwas schwerer in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in strahlig gruppirten, kurzen Nadeln; beide Salze enthalten kein Krystallwasser. Die Salze mit Schwermetallen erhält man in Form amorpher Niederschläge.

Monophenyltriäthylarsoniumjodid $C_6H_5.As(C_2H_5)_3J$. Diese Verbindung[2]) lässt sich sehr leicht aus dem Gemisch von Diphenyl und Monophenylarsenchlorür erhalten, wenn man zu einer Lösung derselben in Benzol Zinkäthyl zutropfen lässt, das mit dem dreifachen Volum Benzol verdünnt ist. Nach dem Abdestilliren des Benzols scheidet man durch Kalihydrat das entstandene Monophenyldiäthylarsin, in welchem alles Diphenyl gelöst ist, ab, trennt es mittelst eines Scheidetrichters von der alkalischen Lauge und führt es durch Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre in das Arsonium-

[1]) Diese Berichte IX, 1568.
[2]) Ebendaselbst X, 626.

jodid über, das dann durch Umkrystallisiren aus Wasser von dem anhängenden Diphenyl befreit wird; eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5.As(C_2H_5)_3J$
J	34.56 pCt.	34.69 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 112 bis 113°; erhitzt man sie im Kohlensäurestrom vorsichtig stärker, so spaltet sie sich in Jodäthyl und Monophenyldiäthylarsin. Wird das Monophenyltriäthylarsoniumjodid längere Zeit mit frisch gefälltem Chlorsilber gekocht, so erhält man das entsprechende Jodid; es lässt sich jedoch auf diese Weise nur schwer alles Jod entfernen; sicherer geschieht dieses, wenn man das Jodid mit, Silberoxyd und Wasser 2 bis 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt. Aus der stark alkalischen Lösung des entstandenen Monophenyltriäthylarsoniumhydroxyds, das beim Verdampfen in Gestalt eines Syrups zurückbleibt, erhält man durch Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure leicht eine Lösung des Monophenyltriäthylarsoniumchlorids; dasselbe krystallisirt nicht, sondern hinterbleibt beim Verdampfen auf dem Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure als syrupartige Masse, die von einzelnen krystallinischen Punkten durchsetzt ist. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Chlorids mit Platinchlorid, so entsteht ein aus goldgelben Krystallblättchen bestehender Niederschlag, der aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann. Eine Platinbestimmung ergab die Formel des Monophenyltriäthylarsoniumplatinchlorids:

	Gefunden	Ber. f. $As[C_6H_5(C_2H_5)_3]_2PtCl_6$
Pt	20.10 pCt.	20.18 pCt.

Diphenylarsenchlorür $As(C_6H_5)_2Cl$. Bei der Darstellung des Monophenylarsenchlorürs durch Kochen von Quecksilberdiphenyl mit einem Ueberschuss von Arsenchlorür erhielt der eine von uns[1]) stets geringe Mengen eines hochsiedenden Produktes, das sich als Diphenylarsenchlorür erwies. In grösserer Menge lässt sich diese Verbindung am leichtesten erhalten, wenn man Quecksilberdiphenyl mit mindestens der dreifachen Menge Monophenylarsenchlorür am Rückflusskühler mehrere Stunden auf 270° erhitzt; dabei bildet sich neben Diphenylarsenchlorür hauptsächlich Quecksilbermonophenylchlorid, eine geringe Menge Quecksilberchlorid und ausserdem stets noch etwas Triphenylarsin, dessen Menge zunimmt, wenn man die Mischung nicht rasch über 254°, den Siedepunkt des Monophenylarsenchlorürs erhitzt. Reines Diphenylarsenchlorür bildet eine ölartige, gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, deren sp. Gew. bei 15° C. 1.42231 beträgt; im Kohlensäurestrom destillirt es bei 333° ohne Zersetzung. Mit Chlor bildet es festes Diphenylarsentrichlorid $As(C_6H_5)_2Cl_3$, das aus Benzol in grossen, farblosen Tafeln krystallisirt; mit Brom bildet es

[1]) Diese Berichte VIII, 1568.

unter schwacher Erwärmung ein zähes, fleischroth gefärbtes Additionsprodukt von der Zusammensetzung $As(C_6H_5)_2Cl.Br_2$; dieses Diphenylarsenchlorobromid löst sich erst bei längerem Kochen in Benzol oder Aether; dabei tritt jedoch eine theilweise Zersetzung ein, denn die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden gelben, krystallinischen Krusten gaben bei der Bestimmung ihres Chlor- und Bromgehaltes keine richtigen Zahlen.

Diphenylarsenoxyd $[As(C_6H_5)_2]_2O$ entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Diphenylarsenchlorür in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen und das als weisse, amorphe Masse hinterbleibende Oxyd aus heissem Aether umkrystallisirt; man erhält es auf diese Weise in warzenförmigen Krystallen, die bei 91 bis 92° schmelzen. Erhitzt man es mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so entsteht Diphenylarsenbromür $As(C_6H_5)_2Br$, eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die bei etwa 356° siedet, jedoch auch im Kohlensäurestrom nicht völlig ohne Zersetzung.

Mit trockenem Chlor behandelt, liefert das Oxyd Diphenylarsenoxychlorid $[As(C_6H_5)_2Cl_2]_2O$, ein weisses Pulver, das bei 117° schmilzt und sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung umsetzt in Salzsäure und Diphenylarsinsäure $(C_6H_5)_2AsO.OH$; dieselbe ist eine schwache Säure, deren Ammoniumsalz schon beim Stehen über Schwefelsäure alles Ammoniak verliert; ihre Salze mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; das Bleisalz scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in kleinen, seideglänzenden Krystallen aus.

Diphenyläthylarsin $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$. Die Verbindung entsteht, wenn man zu einer Lösung von Diphenylarsenchlorür in Benzol Zinkäthyl, welches stark mit Benzol verdünnt ist, zutropfen lässt. Durch Zusatz von Kalilauge scheidet man nach dem Abdestilliren des Benzols die freie Base ab, und erhält sie nach einmaliger Destillation im Kohlensäurestrom als farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem, obstartigen Geruch, die bei 305° siedet. Mit trockenem Chlor bildet sie festes Diphenyläthylarsindichlorid $As(C_6H_5)_2.C_2H_5.Cl_2$, das aus heissem Benzol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt und sich in Wasser leicht unter Bildung von Salzsäure löst. Wird dieses Arsin im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, so vereinigt es sich damit zu festem Diphenyldiäthylarsoniumjodid $As(C_6H_5)_2.(C_2H_5)_2.J$, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist, und aus der heissen gesättigten Lösung in weissen Nadeln krystallisirt.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $As(C_6H_5)_2.(C_2H_5)_2.J$
J	30.67 pCt.	30.64 pCt.

Das Jodid schmilzt bei 184° und löst sich leicht in Alkohol. Das entsprechende Diphenyldiäthylarsoniumchlorid lässt sich nicht krystallisirt erhalten; eine von Jod absolut freie Lösung erhält man am leichtesten in der bei der Darstellung des Monophenyltriäthylarsoniumchlorids angegebenen Weise. Versetzt man die Lösung dieses Chlorids mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber, anfangs amorpher, jedoch rasch krystallinisch werdender Niederschlag, der getrocknet goldgelbe Krystallblättchen bildet und in Wasser schwer löslich ist. Einer Platinbestimmung zu Folge ist die Verbindung Diphenyldiäthylarsoniumplatinchlorid $[As(C_6H_5)_2 . (C_2H_5)_2]_2PtCl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.10 pCt.	20.02 pCt.

---

496. W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Triphenylarsin und Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus den bei der Darstellung des Diphenylarsenchlorür's erhaltenen hochsiedenden Rückständen scheidet sich bei längerem Stehen ein in ziemlich grossen, rhombischen Tafeln krystallisirender Körper aus, der sich als Triphenylarsin erwies; die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $As(C_6H_5)_3$
Wasserstoff	5.20	5.13 pCt.	4.90 pCt.
Kohlenstoff	70.59	70.50 -	70.58 -

Versucht man das Triphenylarsin direkt aus Monophenylarsenchlorür und Quecksilberdiphenyl durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr darzustellen, so erhält man eine sehr geringe Ausbeute; am einfachsten lässt sich diese Verbindung aus Monophenylarsenoxyd durch längeres Erhitzen auf 180—200° darstellen; dasselbe zerfällt hierbei nach der Gleichung:

$$3C_6H_5 . AsO = As_2O_3 + As(C_6H_5)_3;$$

wird das entstandene Triphenylarsin im Kohlensäurestrom abdestillirt, so geht stets etwas unverändertes Monophenylarsenoxyd mit über, welches sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol entfernen lässt. Das in letzterer Weise dargestellte Triphenylarsin bildet sehr dünne, zerbrechliche, rhombische Tafeln, die bei 58—59° schmelzen und im Kohlensäurestrom bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur unzersetzt destillirbar sind; es löst sich in Aether und Benzol ungemein leicht auf; in kaltem Alkohol ist es schwer, in concentrirter Chlor- und Jodwasserstoffsäure ist es unlöslich; mit Jodäthyl vereinigt es sich auch beim Erhitzen auf 100° nicht. Lässt man auf Triphenylarsin trockenes Chlor einwirken, so entsteht unter schwacher Erwärmung

Triphenylarsindichlorid $As(C_6H_5)_3.Cl_2$, ein weisses Pulver, das aus heissem Benzol in farblosen Tafeln krystallisirt, die bei 171° schmelzen und sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 280° in Chlorbenzol und Diphenylarsenchlorür spalten. Kocht man dieses Chlorid längere Zeit mit Wasser, oder besser mit verdünntem Ammoniak, so werden beide Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt, und es entsteht Triphenylarsinhydroxyd $As(C_6H_5)_3.(OH)_2$; die Verbindung krystallisirt aus Wasser in rhombischen (?) Tafeln oder, wenn die Lösung concentrirt war, in farblosen Nadeln, die bei 108° schmelzen. Beim Erhitzen auf 105—110° verliert das Triphenylarsinhydroxyd 5.35 pCt. Wasser (berechnet 5.28 pCt.) und verwandelt sich dabei in Triphenylarsinoxyd $As(C_6H_5)_3.O$, das bei 189° schmilzt; eine Verbrennung dieses Oxydes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $As(C_6H_5)_3O$
Wasserstoff	4.63 pCt.	4.65 pCt.
Kohlenstoff	66.78 -	66.77 -

Mit Quecksilberchlorid bildet das Triphenylarsin eine in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser fast unlösliche Verbindung

$$As(C_6H_5)_3.HgCl_2,$$

die sich aus Lösung des Triphenylarsins in verdünntem Alkohol auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Durch Kalilauge wird die Verbindung in der Kälte nicht verändert, beim Kochen damit wird der grösste Theil des Quecksilbers reducirt und Triphenylarsinhydroxyd geht in Lösung. Wendet man zur Zersetzung alkoholisches Kali an, so wird, wenn man alles Erwärmen vermeidet, Quecksilberoxyd abgeschieden, und Triphenylarsin geht in die alkoholische Lösung über auch durch Schwefelwasserstoff wird das Triphenylarsinquecksilberchlorid in Triphenylarsin, Quecksilbersulfid und Salzsäure zersetzt.

---

497. W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Monotolylarsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das zur Darstellung der Tolylarsenverbindungen nöthige Quecksilberditolyl stellten wir aus dem beim Bromiren von Toluol entstehenden Gemisch von Para- und Ortobromtoluol dar, durch Kochen mit 1½ procentigem Natriumamalgam unter Zusatz von Petroleum und etwas Essigäther, und trennten die entstehenden beiden Quecksilberditolyle in der von Ladenburg angegebenen [1]) Weise durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol.

---

[1]) Ann. Ch. Ph. Bd. 173, S. 162.

(Orto-) Monotolylarsenchlorür $AsCl_2 . C_7H_7$. Kocht man das bei 107° schmelzende (Orto-) Quecksilberditolyl mit einem Ueberschuss von Arsenchlorür, so erhält man beim Fraktioniren einen bei 264—265° siedenden Antheil, der sich als Monotolylarsenchlorür erwies; dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die beim Abkühlen nicht erstarrt und im Kohlensäurestrom unzersetzt destillirbar ist. Lässt man unter guter Abkühlung trockenes Chlor darauf einwirken, so wird dieses rasch absorbirt und man erhält Monotolylarsentetrachlorid $AsCl_4 . C_7H_7$ als gelbe Flüssigkeit von Honigconsistenz, die sich mit Wasser unter Zischen in Salzsäure und (Orto-) Monotolylarsensäure umsetzt.

Behandelt man in gleicher Weise das bei 235° schmelzende (Para-) Quecksilberditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür, so resultirt ein zwischen 260 und 270° destillirender Antheil, aus welchem sich beim längeren Stehen, sowie beim Abkühlen

(Para-) Monotolylarsenchlorür in farblosen, tafelförmigen Krystallen abscheidet, die bei 31° schmelzen und im Kohlensäurestrom bei 267° unzersetzt destillirbar sind. Die beiden Verbindungen sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Das durch Einwirkung von Chlor entstehende Additionsprodukt bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine halbflüssige, krystallinische Masse, die schon bei schwacher Abkühlung völlig erstarrt; von Wasser wird dieses (Para-) Monotolylarsentetrachlorid ebenfalls unter starker Erwärmung in die entsprechende (Para-) Monotolylarsensäure umgewandelt.

Beide Monotolylarsenchlorüre lassen sich leicht durch Kochen mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat in die entsprechenden

Monotolylarsenoxyde $AsO . C_7H_7$ überführen; wenn man die im Anfang harzartige Masse nach dem Auswaschen mit Wasser in heissem Alkohol löst, das Filtrat eintrocknet und den gewöhnlich mehr oder weniger zähen Rückstand mit Aether auswäscht, so bleibt die Verbindung als weisses, der arsenigen Säure ähnliches Pulver, das in heissem Alkohol leicht, in Aether fast unlöslich ist. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen beide Oxyde zu einer zähen trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten nur langsam wieder erstarrt. Das Schmelzen beginnt bei dem (Orto) Monotolylarsenoxyd bei 145° bis 146°, bei der (Para-) Verbindung erst bei 156°; steigert man die Temperatur über den Schmelzpunkt, so tritt eine Abspaltung von arseniger Säure ein. Wird die hierbei entstehende, dunkelgefärbte Masse mit Aether ausgekocht, so resultirt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus der (Orto-) Verbindung eine gelbe, schmierige, harzige Masse — wahrscheinlich ein Tritolylarsin — aus der (Para-) Verbindung dagegen ein in feinen Blättchen krystallisirender Körper, der bei 129—130° schmilzt und sich als (Para-) Tritolylarsin erwies.

Monotolylarsinsäuren $C_7H_7.AsO.(OH)_2$. Die beiden isomeren Säuern wurden aus den Tetrachloriden durch Zersetzen mit Wasser dargestellt; beide sind ziemlich leicht in heissem, namentlich Salzsäurehaltigem Wasser, sowie sehr leicht in Alkohol löslich, und lassen sich daraus leicht in farblosen Krystallen erhalten.

Die (Orto-) **Monotolylarsinsäure** bildet aus Wasser krystallisirt feine, verfilzte Nadeln, die auf 152° erhitzt zu erweichen beginnen und bei 159—160° völlig zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes, das man durch Fällen einer, mit reinem Aetznatron neutralisirten Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber als weissen, amorphen Niederschlag erhält, ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7.AsO(OH)_2$
Wasserstoff	4.22 pCt.	4.17 pCt.
Kohlenstoff	38.84 -	38.88 -

im Silbersalz:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7.AsO(OAg)_2$
Silber	50.23 pCt.	50.23 pCt.

Die (Para-) Monotolylarsinsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, etwa 2 cm langen, dünnen Nadeln, die beim Erhitzen weder schmelzen noch erweichen; steigert man die Temperatur bis gegen 300°, so färbt sich die Säure unter Zersetzung allmählig braun. Eine Verbrennung lieferte folgendes Ergebniss:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7.AsO(OH)_2$
Wasserstoff	4.47 pCt.	4.17 pCt.
Kohlenstoff	38.81 -	38.88 -

Das durch Wechselzersetzung erhaltene Silbersalz bildet einen amorphen, weissen Niederschlag, der beim Kochen mit Alkohol krystallinisch wird, sich aber dabei stets etwas braun färbt; eine Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7.AsO(OAg)_2$
Silber	50.18 pCt.	50.23 pCt.

Carlsruhe, October 1878.

---

498. Alb. Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erythrit.

Ein früherer Versuch mit Erythrit [1]) war durch das Auftreten des SH_2-Spaltpilzes gestört worden; wiederholte Versuche verliefen dagegen ganz glatt.

[1]) Diese Berichte X, 45.

Bei den Vorversuchen (100—200ccm Flüssigkeit) wurde als erste Rohaussaat Kuhexkremente (eine Messerspitze voll) genommen [1]). Von dem ersten gelungenen Vorversuch wurde nach eingetretener Gährung ein Tropfen in einen zweiten Vorversuch ausgesäet und von diesem ein Tropfen in den Hauptversuch, so dass bei letzterem die Substanzen der Kuhexkremente vollständig eliminirt waren.

In der gährenden Flüssigkeit entwickelte sich ein Gemenge von Spaltpilzen, von denen man im Zweifel sein kann, welcher der eigentliche Gährungserreger ist.

Dem Auge am auffälligsten waren Zellen von Birnform, die gegen Ende der Gährung in Citronenform übergehen. Diese Zellen sind 1.5 Mikro-mm breit und 2.5—2.8 Mikro-mm lang. Die Birnform hat an dem breiteren Ende eine lichtglänzende Stelle. Der grösste Theil des Inhaltes wird durch Jod violett gefärbt.

Ausserdem waren vorhanden Spaltpilze von äusserst kleinen Dimensionen, und zwar kleine dünne Stäbchen, eine Rosenkranzform und ein Mikrococcus [2]).

Der Hauptversuch wurde mit 30 g Erythrit [3]) gemacht. Die anfangs zugesetzten 10g kohlensaurer Kalk waren schon nach wenigen Tagen verschwunden; es mussten nachträglich nicht weniger als 15g noch nach und nach zugesetzt werden. Dieser befremdende Umstand wurde durch die spätere Untersuchung der Gährungsprodukte in einfacher Weise aufgeklärt.

Als Gährungsprodukte wurden erhalten: eine Spur Alkohol, nachgewiesen durch die Lieben'sche Reaction, quantitativ nicht bestimmbar; 13.0 g Kalksalz der flüchtigen Säure, die fractionenweise aufgefangen wurde (in wie früher beschriebener Weise).

Das	1.	g	Kalksalz	gab	ein	Silbersalz	mit	52.0	pCt. Ag
-	10.	-	-	-	-	-	·	57.1	- -
-	12.	-	-	-	-	-	-	59.8	- -
-	13.	-	-	-	-	-	-	62.3	- -

Es ergiebt sich hieraus, dass die flüchtige Säure wesentlich aus Buttersäure besteht (und zwar Normalbuttersäure, wie aus dem Verhalten der Kalksalze der mittleren Fractionen hervorging) mit einer Beimengung von Essigsäure und Capronsäure.

---

[1]) Das Ferment ist nicht gerade reichlich darin enthalten; zuweilen muss man mehrere Versuche machen, bis man den Gährungserreger erhält.

[2]) Aus einigen mit verschiedener Rohaussaat gemachten kleineren Versuchen geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass Erythrit von mehreren Spaltpilzen in Gährung versetzt wird, jedesmal mit verschiedenen Gährungsprodukten.

[3]) Bei allen in dieser Mittheilung beschriebenen Versuchen wurden auf je 100g zu vergährende Substanz 0.1 g phosphorsaures Kali, 0.02 g schwefelsaure Magnesia und 1 g Salmiak als Nährstoffe genommen. Bei dem zuletzt beschriebenen Versuch mit milchsaurem Kalk wurden diese Mengen auf die Hälfte herabgesetzt, was sich als völlig ausreichend erwies.

Sämmtliche Versuche wurden bei 37—40° C. angestellt.

Als nichtflüchtige Säure wurde eine beträchtliche Menge Bernsteinsäure erhalten, nämlich 12.7 g. Die Hauptmenge krystallisirte aus der eingedampften Chlorcalciumlösung aus, der Rest wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie zeigte den Schmelzpunkt 182° C.

Der chemische Vorgang bei dieser Erythritgährung scheint im Wesentlichen folgender zu sein. Aus 2 Molekülen Erythrit entstehen 1 Molekül Buttersäure und 1 Molekül Bernsteinsäure, wobei 2 Wasser und 1 Wasserstoff austreten. 30 g Erythrit müssten hiernach 10.8 g Buttersäure und 14.5 g Bernsteinsäure geben. Die wirklich erhaltenen Mengen nähern sich ziemlich den berechneten.

Die Erythritgährung ist für eine zukünftige Theorie der merkwürdigen chemischen Umsetzungen, die bei den Spaltpilzgährungen vor sich gehen, von hohem Interesse; es tritt namentlich die bei diesen Gährungen stattfindende Sauerstoffwanderung klar zu Tage.

Glycerin.

1) Heu-Bacillen. Bei früheren Versuchen mit dem Bacillus subtilis wurde aus 100 g Glycerin 25.7 und 25.8 g Aethylalkohol gewonnen; bei einem erneuten Versuch stieg die Ausbeute auf 29.0 g [1]).

Bei den Versuchen zur Gewinnung des Bacillus subtilis, wobei Glyceringährflüssigkeiten mit Heu-Waschwasser bereitet und gekocht wurden, erhielt ich in sehr seltenen Fällen (unter mehreren Dutzenden von Versuchen zweimal) einen Bacillus, der an Form und Grösse von dem Bacillus subtilis nicht zu unterscheiden ist, der jedoch Glycerin nicht in Gährung versetzt. Derselbe vermehrt sich auf das Ueppigste, bildet eine voluminöse Zoogloeamasse und geht nach einiger Zeit in Dauersporn über. Dieser Bacillus ist also ein Aërobium [2]); er ist

---

[1]) In den warmen Küpen der Indigofärberei benutzt man zur Reduction des Indigo Wasserstoffgas, das durch Gährung frei wird. In der Literatur liegen keine beachtungswerthe Angaben über die Natur der Fermentorganismen vor. Doch ist aus der Art, wie die Gährflüssigkeit zusammengesetzt und behandelt wird, zu schliessen, dass der Gährungserreger der Bacillus subtilis ist. Die Flüssigkeit wird nämlich zum Kochen erhitzt, dann auf 40° C. erkalten gelassen und bei dieser Temperatur erhalten. Man verfährt mithin im Wesentlichen ebenso wie bei der Cultur des Bacillus subtilis.

Die Gährflüssigkeit für die warmen Küpen wird in eigenthümlich complicirter Weise bereitet. Durch einfache Zusammensetzung lassen sich hier wohl Verbesserungen anbringen und wohl auch die Gährungsprodukte verwerthen.

In den Küpen treten zuweilen zwei „Krankheiten" auf: das „Durchgehen" der Küpe und das „Schwarzwerden" derselben. Es wäre in mehrfacher Beziehung von Interesse, die Natur dieser Störungen genauer zu untersuchen.

[2]) Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei Versuchen mit gekochtem Heu-Waschwasser jener aërobische Bacillus sehr oft dem gährungserregenden Bacillus subtilis beigemengt ist; zwischen beiden findet ein Kampf ums Dasein statt, der schliesslich stets zu Ungunsten des Aërobiums, das bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht vegetiren kann, endet. Hieraus erklärt es sich vielleicht, dass es zuweilen mehrere Tage dauert bis intensive Gährung eintritt; in diesen Fällen ist der am Boden liegende kohlen-

dem Milzbrandbacillus an die Seite zu stellen, welcher ebenfalls, wie Pasteur zeigte, kein Gährungserreger ist.

In einem einzigen Fall erhielt ich mit gekochtem Heu-Waschwasser einen keulenförmigen Bacillus, der Gährungserreger ist. Eine damit angestellte Mannitgährung wird unten beschrieben.

2) Blauer Eiter[1]. Bei einem Gährversuch mit den Spaltpilzen des blauen Eiters wurden aus 100 g Glycerin erhalten: 10.9 g entwässerter Rohalkohol, wovon die Hauptmenge den Siedepunkt des Aethylalkohols zeigte; eine kleine Fraction (0.8g) siedete bei 114—117°. Ferner wurde erhalten 9.0g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste g Kalksalz gab ein Silbersalz mit 55.4 pCt. Ag, das letzte ein Silbersalz mit 62.0 pCt. Ag. Die flüchtige Säure besteht somit aus Buttersäure mit einer Beimengung von Essigsäure. Als nichtflüchtige Säure wurde 0.71 g Bernsteinsäure erhalten vom Schmelzpunkt 181° C. Es ist dies das einzige Mal, dass ich bei einer Glyceringährung Bernsteinsäure erhielt.

In der gährenden Flüssigkeit fand sich ausser dem farbstofferzeugenden Spaltpilz ein Bacillus; welchem davon die Hauptgährung zuzuschreiben ist, muss ich etwas zweifelhaft lassen. Um festzustellen, ob denn der farbstofferzeugende Spaltpilz selbst wirklich ein Gährungserreger ist, wurde eine Anzahl kleiner Versuche gemacht. In den ersten 2 bis 3 Tagen nach der Aussaat trat der farbstofferzeugende Spaltpilz in üppiger Vermehrung und rein auf; gleichzeitig trat Gährung ein. Nach diesen Versuchen stehe ich nicht an anzunehmen, dass er ein Gährungserreger ist.

In Nährflüssigkeiten von milchsaurem und äpfelsaurem Kalk vermehrt er sich ebenfalls üppig unter Bildung von Farbstoff, erregt jedoch keine Gährung.

3) Gelber Eiter. Bei allen Versuchen bildete sich blauer Farbstoff[2].

4) Orangefarbiger Eiter[3]. Die Vermuthung, dass dieser schöne Farbstoff von Spaltpilzen gebildet werde und durch Aussaat derselben in künstliche Nährflüssigkeiten gewonnen werden könne, bestätigte sich nicht. Bei öfter wiederholten Versuchen mit den verschiedensten Nährflüssigkeiten wurde niemals eine Spur Farbstoff gebildet.

---

saure Kalk von einer Schleimmasse eingehüllt, was besonders beim Umschütteln bemerklich wird. Die Schleimmasse besteht aus Bacillen, und zwar wahrscheinlich aus dem Aërobium.

[1]) Blauer Eiter bildet sich gern bei Anwendung von mit Kampher versehenem Verbandzeug. Vermuthlich begünstigt der Kampher nur indirekt die Entwickelung des farbstofferzeugenden Spaltpilzes, indem er die Vermehrung der übrigen Eiterspaltpilze beeinträchtigt.

[2]) Auf Wunden tritt der gelbe Eiter als Vorläufer des blauen auf.

[3]) Der orangefarbige Eiter tritt in der Regel und mit Vorliebe nach mehr oder weniger ausgedehnten Quetschungen der Sehnen und Fascien auf.

Glycerin wird durch die Spaltpilze des orangefarbigen Eiters in Gährung versetzt. Die Gährung zeichnet sich durch Intensität und raschen Verlauf aus. In der gährenden Flüssigkeit trat im Anfang ganz rein ein Mikrococcus auf, gegen Ende der Gährung neben ihm ein Bacillus.

Aus 100 g Glycerin wurden erhalten 23.8 g Alkohol, der fast vollständig von 78—80° C. siedete; die letzten Tropfen gingen bei 80—82° über.

Flüchtige und nicht flüchtige Säure waren nur spurenweise vorhanden. Milchsaurer und äpfelsaurer Kalk werden von den Spaltpilzen des orangefarbigen Eiters nicht in Gährung versetzt.

5) Gewöhnlicher Eiter. Die Spaltpilze des gewöhnlichen Eiters versetzen Glycerin in Gährung; doch verlief dieselbe träge und hörte bald auf, die Versuche waren nicht einladend um in grösserem Massstab wiederholt zu werden. [1])

6) Glyceringährung in 1½procentiger Lösung durch einen Micrococcus dem ein Bacillus in geringer Menge beigemengt war. Die Gährung war nach 4 Wochen beendigt. Aus 50 g Glycerin wurde erhalten 15.65 g entwässerter Rohalkohol; die Hauptmenge siedete bei 79—81° C., eine kleine Fraktion bei 81—85°, wenige Tropfen von 85—110°. Das Volumen der ersten Fraktion verhält sich zu dem der zweiten wie 6 : 1. Es wurde ferner erhalten 8.5 g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste Gramm Kalksalz ging durch einen Unfall verloren, das zweite gab ein Silbersalz mit 56.2 pCt. Ag, das 6. gab ein Silbersalz mit 58.7 pCt. Ag. Die letzten 2 g Kalksalz erwiesen sich als ameisensaurer Kalk. Beim Versuch das daraus bereitete Silbersalz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, wurde es gänzlich zersetzt unter Abscheidung von viel Silber und unter starker Gasentwickelung. Aus dem Filtrat konnte selbst nach starkem Eindampfen nichts krystallisirtes erhalten werden. Die flüchtige Säure besteht somit aus Buttersäure mit einer Beimengung von Ameisensäure und Essigsäure. Nicht flüchtige Säure war keine vorhanden.

Diese Gährung ist die vollständigste Glyceringährung die ich bis jetzt zu Stande brachte. Ich schreibe dieses günstige Resultat in erster Linie der stärkeren Verdünnung mit Wasser zu. Nicht als ob ein mässiger Glyceringehalt diesen Spaltpilzen schädlich wäre; denn ich habe wiederholt mit 10 procentigen Glycerinflüssigkeiten intensive Gährungen erhalten; es ist vielmehr die Anhäufung des Alkohols, gegen welche diese Spaltpilze sehr empfindlich sind.

Aus der Gesammtheit dieser und der früheren Versuche ergiebt sich, dass Glycerin durch eine grössere Zahl von Spaltpilzen in Gährung versetzt wird, z. Th. mit verschiedenen Gährungsprodukten.

---

[1]) Die verschiedenen Eitersorten verdankte ich der Güte des Herrn Ernst Fischer.

Mannit.

Mit dem oben erwähnten keulenförmigen Bacillus wurde eine Mannitgährung gemacht.

Während der Hauptgährung war der keulenförmige Bacillus vorherrschend; später verschwand derselbe gänzlich, in der Flüssigkeit fanden sich dann Dauersporen (wahrscheinlich herrührend von dem keulenförmigen Bacillus) und ausserdem ein schmaler Bacillus. Die Gährung dauerte 7 Wochen.

Aus 100 g Mannit wurde erhalten 26.3 g Aethylalkohol vom Siedepunkt 77.5—79° C.; ferner 7.9 g Kalksalz der flüchtigen Säure, die sich bei der Untersuchung als Ameisensäure auswies. Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz, das beim Versuch es aus kochendem Wasser umzukrystallisiren vollständig zersetzt wurde unter Abscheidung von viel Silber und unter starker Gasentwickelung; aus dem Filtrat konnte nichts krystallisirtes erhalten werden. Alles übrige Kalksalz wurde mit den berechneten Mengen Salzsäure versetzt, stark mit Wasser verdünnt und destillirt unter zeitweiligem Ersatz des Wassers. Die abdestillirte Säure wurde mit kohlensaurem Blei in das Bleisalz übergeführt; nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volumen schieden sich beim Erkalten grosse, glänzende Nadeln ab.[1])

2 Bleibestimmungen gaben 69.6 und 69.5 pCt. Pb (theor. 69.7).

Die Säure besteht somit aus Ameisensäure;[2]) die Menge derselben betrug 5.6 g. Als nicht flüchtige Säure wurde 0.04 g Bernsteinsäure erhalten.

Citronensaurer Kalk.

Bei dem ersten Vorversuch wurde nichtgekochtes Heu-Waschwasser genommen. Zu dem Hauptversuch wurden 110 g Citronensäure, entsprechend 100.6 g krystallwasserfreier Säure verwandt.

3 Tage nach der Aussaat fand sich in der Gährflüssigkeit ein Micrococcus und wenig Bacillen; nach 5 Tagen ein kleiner, sehr dünner Bacillus, theilweise mit Dauersporen, und ein Micrococcus, letzterer meist paarweise; nach 8 Tagen genau ebenso; nach 10 Tagen fast nur Bacillus, wenig Micrococcus. Der kleine, dünne Bacillus scheint der eigentliche Gährungserregen zu sein.

13 Tage nach der Aussaat war die Gährung beendigt.

Als Gährungsprodukte wurden erhalten 4.75 g entwässerter Alkohol. Die Vermuthung, der Alkohol möchte Isopropylalkohol sein bestätigte sich nicht. Der durch wiederholtes Behandeln mit frisch

---

[1]) Eine Probe des Salzes, auf Chlorblei geprüft, erwies sich als frei von demselben.

[2]) Einige Versuche, ameisensauren Kalk durch die Spaltpilze, die ich unter den Händen habe, in Gährung zu versetzen, gaben negative Resultate.

ausgeglühter Potasche mit Sorgfalt getrocknete Alkohol siedete bei 78.5—78.8° C., das daraus bereitete Jodür, sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet, bei 72.5—72.8° C. Die Identität des Alkohols mit Aethyalkohol ist somit zweifellos.

Es wurde ferner erhalten 72.9 g Kalksalz der flüchtigen Säure, das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 64.5 pCt. Ag, das letzte Gramm Kalksalz zeigte keine Reaktion auf Ameisensäure. Die flüchtige Säure ist somit ganz reine Essigsäure. 72.9 g Kalksalz entsprechen 55.4 g Essigsäure.

Als nicht flüchtige Säure wurden 0.41 g Bernsteinsäure erhalten vom Schmelzpunkt 183—184° C.; sie zeigte die bekannte Eisenreaktion.

Aepfelsaurer Kalk.

Aepfelsaurer Kalk wird von 3 verschiedenen Spaltpilzen in Gährung versetzt, jedesmal mit verschiedenen Gährungsprodukten.

I. Bernsteinsäuregährung.

Der Gährungserreger zeigte die Form von kleinen dünnen Stäbchen, zuweilen paarweise zusammen.[1])

Als Gährungsprodukte wurden aus 107 g Aepfelsäure erhalten: kein Alkohol, 19.9 g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 64.2 pCt. Ag. Die Säure besteht somit aus reiner Essigsäure. Obige Menge Kalksalz entspricht 15.1 g Essigsäure.

Als nicht flüchtige Säure wurde gewonnen 62.23 g Bernsteinsäure.

Diese Mengen entsprechen gut der Gleichung, die gewöhnlich für die Gährung des äpfelsauren Kalkes aufgestellt wird, wonach aus 3 Molekülen Aepfelsäure, 2 Moleküle Bernsteinsäure und 1 Molekül Essigsäure entstehen unter Abspaltung von 2 Kohlensäure und 1 Wasser. Hiernach sollten aus obigen Mengen Aepfelsäure entstehen, 16 g Essigsäure und 62.9 g Bernsteinsäure.

II. Propionsäuregährung.

Der Gährungserreger besteht aus kurzcylindrischen Bacillen.

Aus 53.6 g Aepfelsäure wurde erhalten 0.5 g Alkohol und 29.6 g Kalksalz der flüchtigen Säure.

---

[1]) Eine in der Mittheilung III (d. Ber. XI, 54) gemachte Angabe, nach welcher äpfelsaurer Kalk durch den Bacillus subtilis in Gährung versetzt wird, stützt sich auf einige ältere vorläufige Versuche, bei welchen bei verschiedener Rohaussaat eine Spaltpilzform auftrat, die an Form und Grösse dem Bacillus subtilis glich. Bei neueren, sorgfältigeren Versuchen gelang es jedoch nicht, äpfelsauren Kalk durch den rein cultivirten Bacillus subtilis in Gährung zu versetzen.

Das 1. g Kalksalz gab ein Silbersalz mit 59.3 pCt. Ag
- 27. - - - - - - 60.8 - -
- 28. - - - - - - 61.3 - -
- 29. - - - - - - 62.9 - -

Propionsaures Silber verlangt 59.7 pCt. Ag, essigsaures Silber 64.7 pCt. Ag.

Aus den Silberbestimmungen ging mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Säure hauptsächlich aus Propionsäure besteht mit einer Beimengung von Essigsäure und einer Spur Buttersäure.

Die folgenden Versuche beseitigen jeden Zweifel, dass hier wirklich Propionsäure vorliege.

Das 2. und 3. g Kalksalz wurde mit der berechneten Menge Salzsäure und einer angemessenen Menge Wasser versetzt und destillirt unter zeitweiligem Ersatz des Wassers. Die abdestillirte Säure wurde zur Hälfte mit reiner Kalilauge neutralisirt und destillirt. Das Destillat gab ein Silbersalz mit 58.9 pCt. Ag, der Rückstand 59.6 pCt. Ag, das aus dem Rückstand bereitete Silbersalz stimmte also genau auf propionsaures Silber.

Alles übrige Kalksalz wurde in das Natronsalz übergeführt und daraus die Säure abgeschieden. Sie gab nach öfter wiederholter fractionirter Destillation eine Hauptfraction 135—142° C. Ueber 142° gingen nur wenige Tropfen über. (Der Siedepunkt der Propionsäure liegt bei 141° C.) Die Fraction 135—142° C. wurde in das Barytsalz übergeführt und krystallisiren gelassen.

Hr. P. Friedländer hatte die Güte die krystallographische Untersuchung vorzunehmen. Die Krystallform stimmte auffallenderweise nicht mit der des reinen propionsauren Baryts. Letzterer krystallisirt rhombisch, das Barytsalz der Gährungssäure dagegen monoklin.

Dieser Widerspruch wurde aufgeklärt durch die Analyse desselben, das bei 140° C. getrocknete[1]) Salz enthielt 49.4 pCt. Ba. Propionsaurer Baryt verlangt 48.4, essigsaurer Baryt 53.8 pCt. Ba.

Es war hieraus zu schliessen, dass ein Doppelsalz von 4, 5 oder 6 Molekülen propionsaurem Baryt und 1 Molekül essigsaurem Baryt vorliege; ersteres Doppelsalz verlangt 49.4, das zweite 49.2, das letzte 49.1 pCt. Ba.

Der synthetische Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme. Es wurde reine Propionsäure und Eisessig abgewogen im Verhältniss von 5 Molekülen zu 1 Molekül, vermischt an Baryt gebunden und

[1]) Bei diesem Anlass wurden die Angaben über den Krystallwassergehalt des propionsauren Baryts revidirt. Nach den meisten Angaben soll der propionsaure Baryt bei 100° C. 1 Molekül Wasser verlieren. Ich fand bei mehreren übereinstimmenden Versuchen, dass der propionsaure Baryt bei 100° C. ein halbes Molekül Wasser verliert und ein zweites halbes Molekül langsam bei 125° C., rasch bei 140° C. Das bei 140° C. getrocknete Salz gab den berechneten Bariumgehalt.

krystallisiren gelassen. Die Krystalle waren vollkommen identisch mit der monoklinen Form des Barytsalzes der Gährungssäure[1]).

Es ist somit zweifellos nachgewiesen, dass das Hauptprodukt bei dieser Gährung des äpfelsauren Kalkes Propionsäure ist.

Aus 53.6 g Aepfelsäure wurden erhalten circa 18 g Propionsäure und 6 g Essigsäure, und als nichtflüchtige Säure 0.07 g Bernsteinsäure.

Die Gährung verläuft wahrscheinlich so, dass aus 3 Molekülen Aepfelsäure, 2 Moleküle Propionsäure und 1 Molekül Essigsäure entstehen unter Abspaltung von 4 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser[2]).

III. Buttersäuregährung.

Bei der Gährung des äpfelsauren Kalkes zum Zwecke der Darstellung von Bernsteinsäure erhält man zuweilen als Hauptprodukt Buttersäure. Ausser Kohlensäure wird hierbei Wasserstoff frei. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Gährung durch einen besonderen Spaltpilz verursacht wird und nicht wie man früher annahm durch höhere Temperatur und zu grosse Menge Hefe oder faulem Käse.

Vermuthlich verläuft diese Gährung analog der Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes, indem aus 2 Molekülen Aepfelsäure 1 Molekül Buttersäure entsteht unter Abscheidung von 4 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Wasser.

Milchsaurer Kalk.

Ausser der Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes giebt es eine Propionsäuregährung desselben durch ein Ferment, das man Propionsäureferment nennen könnte.

Der Gährungserreger ist ein schmaler, langer Bacillus, öfter mehrere Zellen aneinandergereiht, lange, gekrümmte Ketten bildend.

100 g milchsaurer Kalk gaben eine nur qualitativ nachweisbare Spur Alkohol und 46.1 g Kalksalz der flüchtigen Säure.

Das	1. g	Kalksalz	gab	ein	Silbersalz	mit	57.0	pCt.	Ag
-	2. -	-	-	-	-	-	57.1	-	-
-	6. -	-	-	-	-	-	57.2	-	-
-	9. -	-	-	-	-	-	57.5	-	-
-	43. -	-	-	-	-	-	60.6	-	-
-	46. -	-	-	-	-	-	63.9	-	-

Hieraus war zu schliessen: 1) dass Essigsäure nur in geringer Menge vorhanden war und 2) dass das Hauptprodukt nicht aus Butter-

---

[1]) Ueber die krystallographischen Details siehe die Abhandlung von Friedländer in dem demnächst erscheinenden Hefte von Groth's Zeitschrift für Krystallographie.

[2]) Die Vermuthung, es möchte vielleicht zuerst Bernsteinsäure entstehen und diese weiter zu Propionsäure und Kohlensäure vergähren ist nicht wahrscheinlich. Eine Anzahl von Versuchen, bernsteinsauren Kalk in Gährung zu versetzen, gab stets negative Resultate.

säure bestand, denn in diesem Falle hätten die ersten Silbersalze scharf auf Buttersäure stimmende Zahlen geben müssen (berechn. 55.4 pCt. Ag).

Alles übrige Kalksalz wurde in das Natronsalz übergeführt, die Säure abgeschieden und fractionirt destillirt.

Die Hauptfraction siedete bei 139—143°, dann folgten an Grösse abwärts die Fraction 135—139°, aufwärts 143—147°. Die letzte kleine Fraction siedete bei 159—163°. (Der Siedepunkt der Propionsäure liegt bei 141°, der der Buttersäure bei 163° C.

Die Fraction 139—143° gab ein Barytsalz, dessen Krystallform nach der gefälligen Untersuchung des Hrn. P. Groth identisch mit der monoklinen Form des im vorigen Abschnitt besprochenen Doppelsalzes von propionsaurem und essigsaurem Baryt war; die Fraction 143—147° gab ein Barytsalz, dessen Krystallform sich als identisch mit der rhombischen Form des propionsauren Baryts auswies; nur in seltenen Exemplaren waren ihm monokline Krystalle beigemengt.

Das Hauptprodukt bei dieser Gährung ist somit Propionsäure. Die kleine Menge Buttersäure verdankt ihre Entstehung sehr wahrscheinlich einer Nebengährung durch das Buttersäureferment.

Die Gährung verläuft vermuthlich so, dass aus 3 Molekülen Milchsäure 2 Moleküle Propionsäure und 1 Molekül Essigsäure entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser. Wasserstoff dürfte bei dieser Gährung nicht frei werden [1]).

Die Propionsäuregährung des milchsauren Kalkes und des äpfelsauren Kalkes ist zu empfehlen als Darstellungsmethode der Propionsäure.

---

499. C. Böttinger: Ueber Thioglycolsäureäther und Thiodiglycolsäureäther.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 30. October.)

Seite 1243 des Jahrganges 1877 dieser Berichte referirte ich über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure bei Gegenwart von Ag_2O.

Die Reaction führte zu einem schwefelhaltigen Produkte, welches den Analysen nach wesentlich aus Mercaptanglycolsäure und einem schwefelärmeren Körper bestehen musste.

Sichere Resultate lassen sich gewinnen, wenn das Rohprodukt der Reaction in den Aether verwandelt wird.

---

[1]) In dieser Beziehung ist eine Angabe Pasteur's (Etudes sur la bière S. 297) sehr beachtenswerth. Derselbe fand bei seinen Gährversuchen mit milchsaurem Kalk, dass in sehr seltenen Fällen der Kohlensäure keine Spur Wasserstoff beigemengt war. Pasteur untersuchte, soweit sich aus der kurzen Angabe ersehen lässt, die flüchtige Säure nicht; vielleicht lag hier die Propionsäuregährung des milchsauren Kalkes vor.

Der Aether zerfällt bei der Destillation in zwei Theile, von welchen der eine um 160°, der andere um 260° siedet.

Der bei 160° (etwa) siedende Aether zeigt vollständig das Verhalten des Mercaptanglycolsäureäthers, wie es von Wislicenus[1]) beschrieben worden ist.

Aus dem bei 260° siedenden Aether lässt sich durch Verseifen mit alkoholischem Kali ein nadelförmig krystallisirendes Kaliumsalz und daraus eine in Blättern krystallisirende Säure gewinnen. Diese zeigt das Verhalten der Thiodiglycolsäure.

Die ausführliche Mittheilung wird später, zusammen mit Anderem, in einem andern Journale veröffentlicht werden. Mit dieser Notiz bezwecke ich, mir das Recht zu wahren, die von mir entdeckte Reaction zu verallgemeinern.

Vielleicht kann aus gewöhnlichem Aldehyd durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff unter geeigneten Bedingungen Mercaptan gewonnen werden.

Braunschweig, 28. October 1878.

---

500. M. Ballo: Mineralquellen bei Budapest.

(Eingegangen am 28. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es giebt wenig so mit Mineralwässern gesegnete Länder, als Ungarn, und speciell das Gebiet von Budapest. Die Ofener Bitterwässer, die Thermen am südlichen und nördlichen Ende der Stadt, das Thermalwasser des artesischen Brunnens auf der Margaretheninsel u. A. sind weltberühmt. Nicht minder wird auch das Thermalwasser des neuen, nahe an tausend Meter tiefen artesischen Brunnens im Stadtwäldchen zu den Seltenheiten gezählt werden müssen. Trotz dieses Reichthumes an Quellen auf so beschränktem Gebiete werden noch immer neue erschlossen und es dürfte nicht überflüssig sein, die Zusammensetzung der hervorragenderen derselben zu veröffentlichen.

I. Neue Therme am Fusse des Blocksberges.

Die Thermalquellen am Fusse des Blocksberges (südliches Ende der Stadt) und jene des Josephsberges (nördliches Ende) sind schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Die geschichtlichen Daten hierüber reichen bis 34 vor Chr. Geb.

Am östlichen Fusse des Blocksberges befinden sich die zwei grossen Badeanlagen, das Blocks- und das Bruckbad, am nördlichen das Raizenbad. Alle drei Quellen liefern nach O. Molnár in 24 Stunden bis 112 096 Kubikfuss Wasser, jene am Josephsberge (Kaiserbad, Lukasbad etc.) sogar mehr als anderthalb Millionen. Die Temperatur dieser

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 146.

Quellen wechselt zwischen 40 und 58° C. — eine ungeheure Wärmemenge, welche auf diese Art dem Erdinnern entströmt und wohl auch vortheilhafter verwerthet werden könnte, als wie dies bisher geschieht.

Das von mir untersuchte Wasser stammt aus einem nur 1 Meter tiefen Brunnenschacht, dessen weiteres Graben man unterlassen, weil das Wasser desselben seiner Wärme und seines eigenthümlichen Geschmackes wegen sich nicht zum Trinkwasser eignete. Diese Quelle befindet sich in einer Nische einer alten, türkischen Mauer, welche den Hof des Gasthauses „zum Propeller" nach dem Berge zu abschliesst. Die Quelle ist gegenwärtig arm an Wasser, man kann derselben höchstens 100 Liter entnehmen, und muss dann eine Zeit lang warten, bis sie sich wieder füllt. Ein Vertiefen des Schachtes würde ohne Zweifel von grossem Einflusse auf die Wassermenge sein.

Das Wasser wurde am 10. Januar 1878 geschöpft und besass eine Temperatur von 30° C. (Lufttemperatur 0°). Die Analyse desselben stelle ich mit jenen der drei benachbarten, in den fünfziger Jahren von Hrn. Molnár ausgeführten Analysen des Block-, Bruck- und Raitzenbades in nachfolgender Tabelle zusammen:

	In einem Liter Wasser:			
	Blocksbad Molnár 1855	Bruckbad Molnár 1851	Raitzenbad Molnár 1857	Neue Quelle Ballo 1878
Schwefelsaures Kali	0.061	0.111	0.074	0.0728
- Natron	0.368	0.262	0.252	0.2443
Schwefelsaurer Kalk	0.134	0.132	0.168	0.1192
Schwefelsaure Magnesia	—	—	—	0.1146
Kohlensaures Natron	—	—	—	0.2184
- Lithion	—	—	—	0.0021
Kohlensaurer Kalk	0.537	0.442	0.422	0.3668
Kohlensaure Magnesia	0.108	0.238	0.201	—
Kohlensaures Eisen(oxydul)	0.005	0.005	0.001	Spuren
- Mangan(oxydul)	0.007	0.010	0.004	—
Chlornatrium	0.264	0.213	0.186	—
Chlormagnesium	0.031	0.046	0.093	0.2543
Brommagnesium	—	—	—	0.0016
Jodmagnesium	—	—	—	0.000016
Thonerde (phosphorsaure)	0.013	0.015	0.010	0.0017
Phosphorsaurer Kalk	—	0.010	0.007	—
Phosphorsaures Natron	0.014	0.018	0.010	—
- Natron-Lithion	0.002	—	0.002	—
Kieselsäure	0.010	0.017	0.019	0.0260
Organische Substanz	0.010	0.009	0.010	Spuren
Summa	1.580	1.533	1.484	1.4218
Freie Kohlensäure	0.680 cz	0.793 cz	0.778 cz	
Luft	0.063 -	0.072 -	0.067 -	

Freie und halbgebundene Kohlensäure 0.9705 g.

Direct gefundene feste Bestandtheile	Blocksbad	1.587
	Bruckbad	1.5463
	Raitzenbad	1.500
	Neue Quelle	1.424.

Das spec. Gewicht des Wassers der neuen Quelle war 1.00153 bei 17.5° C.

Alle diese Wässer besitzen einen eigenthümlichen, schwachen, an Schwefelwasserstoff (oder Kohlenoxysulfid?) erinnernden Geruch; mittelst Jodlösung ist aber darin keine Spur von Schwefelwasserstoff nachweisbar.

Sieht man von dem Nichtvorhandensein von Brom und Jod in den Analysen von Molnár ab, so genügt ein Blick auf die Zahlen, um sofort zur Ueberzeugung zu gelangen, dass alle diese Wässer einer einzigen Hauptader entstammen müssen.

Die Thermen des Josephberges sind etwas ärmer an fixen Bestandtheilen, besitzen aber nach den Analysen von Molnár eine den vorliegenden sehr ähnliche Zusammensetzung, mit dem auffallenden Unterschiede, dass in denselben unterschwefligsaure Salze in nicht unerheblicher Menge aufgefunden wurden, Lithium hingegen, bis auf eine Spur im Wasser des Königsbades, nicht. Dennoch kann man nicht umhin, einen organischen Zusammenhang selbst unter den zwei grossen Themalgruppen zu vermuthen.

II. Ueber die Ofner Bitterwässer.

Herr Vohl theilt (Diese Ber. XI, 1678) mehrere Analysen des Ofner „Ràkóczy"-Bitterwassers mit, welche zu verschiedenen Zeiten angestellt wurden und eine Steigerung der Gesammtbestandtheile ergaben. Meinen Erfahrungen zufolge ist das Wasser der neuerschlossenen Brunnen im Allgemeinen gehaltreicher, als das der in längerem Gebrauch stehenden. Der Gehalt der Letzteren erreicht oder übersteigt nur selten und nur unter geeigneten Verhältnissen den ursprünglichen Gehalt. Es übt hierauf sowohl die Jahreszeit, als auch die jeweiligen Witterungsverhältnisse, die Intensität der Wasserentnahme etc. Einfluss. Diese Bitterwässer sind eben aus einer geringen Tiefe (3—4 Meter) stammende Grundwässer und müssen deshalb die Eigenthümlichkeiten solcher besitzen. Consumenten, die Werth auf den Gehalt der Bitterwässer legen, müssen deshalb darauf gefasst sein, dass die Zusammensetzung des Flascheninhaltes nicht stets der Analyse entsprechen wird. Andererseits kann von einer wissenschaftlich gründlichen Kenntniss dieser Wässer nur dann die Rede sein, wenn solche einer systematischen, auf längere Zeitdauer sich erstreckenden Beobachtung unterworfen werden, ganz so wie wir dies mit anderen, in Folge äusserer Einflüsse Variationen unterliegenden, natürlichen Wässern zu thun pflegen.

Es ist gegenwärtig nicht meine Absicht auf die bisherigen von Anderen und mir selbst beobachteten Variationen der Ofner Bitterwässer einzugehen, nicht allein deshalb, weil dieselben sehr lückenhaft sind, sondern deshalb, weil der jüngste Quellenbesitzer, Herr J. Ungar, den erwähnten Verhältnissen Rechnung tragend, einen eigenen Chemiker, Herrn H. G. Oelhofer, angestellt hat, dessen Aufgabe es sein wird, diese Verhältnisse zu erforschen und seinerseits die gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen.

Gegenwärtig will ich nur kurz auf die eigenartige, von den anderen auf der „Kammenwalder Wiese" und der „Feldhüter Weide" bisher erschlossenen Wässern abweichende Zusammensetzung der Ungar'schen Bitterwässer durch Anführung jener Analysen aufmerksam machen, welche ich amtlich, sofort nach der Herstellung der Brunnen zum Zweck der Erlangung der Concession durchzuführen hatte. Die Constanz des Verhältnisses der beiden Hauptbestandtheile dieser Wässer — des Natrium- und Magnesiumsulfats — werde ich selbst durch wiederholte Bestimmungen in verschiedenen Jahreszeiten und nach längerem Gebrauche der Brunnen erproben.

In einem Liter des am 5. September l. J. geschöpften Wassers wurde gefunden:

	Wasser No. 1 (Feldhüter Weide Parc. $\frac{10072}{16}$)	Wasser No. 3 (Kammenwalder Wiese Parc. 4121)
Schwefelsaurer Kalk ($CaSO_4$) .	1.6020 g	1.7978 g
Schwefelsaure Magnesia ($MgSO_4$)	32.3800	18.7700
Schwefelsaures Natron (Na_2SO_4)	20.9540	28.7813
- Kali (K_2SO_4) .	0.3105	0.2668
Chlornatrium ($NaCl$)	2.2431	1.6050
Kohlensaures Natron (Na_2CO_3) .	0.4980	0.3078
Thonerde (mit Phosphorsäure) .	0.0229	0.0089
Kieselsäure	0.0444	0.0286
Summe der festen Bestandtheile	58.0549 g	51.5651 g
Direkt gefunden	58.156	51.904
Halbgebundene u. freie Kohlensäure	0.3889	0.1358
Specifisches Gewicht	1.05362 bei 17° R.	1.04635 bei 17° R.

In dem Brunnen No. 2., welcher sich in der Nachbarschaft von No. 3 auf derselben Parcelle befindet, wurden 61.612 g feste Bestandtheile, 0.4754 g Calcium, 4.8380 g Magnesium, 1.0208 g Chlor und 43.1520 g Schwefelsäure gefunden, woraus folgt, dass dieses Wasser in einem Liter enthält:

Schwefelsauren Kalk	1.6163 g
Schwefelsaure Magnesia	24.1900
- Alkalien	33.5176
Chlornatrium	1.7159

Die übrigen Bestandttheile wurden in No. 2 nicht bestimmt.

Mit Ausnahme von Spuren von Ammoniak und organischer Substanz, konnte in all diesen Wässern Lithium und Brom in nachweisbarer Menge nicht aufgefunden werden, während Ersteres in dem Ràkóczy-Wasser, wie aus den betreffenden Analysen ersichtlich, in einer das Kalium weit überwiegenden Menge vorkommt — gewiss ein seltener Fall. Auch Eisencarbonat, welches im Ràkóczy-Wasser die Thonerde überwiegt, konnte in meinen Wässern selbst mit Blutlaugensalz nicht nachgewiesen werden. Erfahrungsweise zeigen die Wässer sehr nahe (60—100 m) gelegener Brunnen oft schon in den Hauptbestandtheilen Unterschiede, — immerhin soll aber der Möglichkeit Raum gegeben sein, dass die von mir untersuchten Wässer, nach längerer Zeit andauernder Wasserentnahme, selbst in qualitativer Beziehung eine mit der ursprünglichen nicht ganz gleiche Zusammensetzung besitzen werden.

Ich muss schliesslich hervorheben, dass die Ungar'schen Bitterwässer sich an die Seite der salzreichsten Quellen Ofen's (so an Hunyady László, Ferenc József, Ràkóczy etc.) stellen.

---

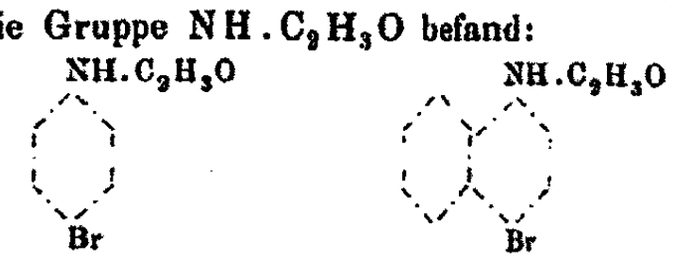
501. Raphael Meldola: Studien in der Naphtalinreihe.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 28. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die relative Stellung der substituirenden Atome und Radicale im Molekül der Benzolverbindungen hat in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker sehr in Anspruch genommen, und ist in Folge dessen unsere Kenntniss vieler Reihen dieser Derivate sehr vollständig. Verhältnissmässig wenig ist in dieser Richtung in Bezug auf die Naphtalinabkömmlinge gethan worden, und erst kürzlich haben Liebermann[1]), Atterberg[2]) und Widman[3]) sehr werthvolle Beiträge zu dieser Frage geliefert. Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, wenn möglich, unsere Kenntniss der Constitution dieser Derivate auszudehnen.

Sehr bemerkenswerth ist die Analogie, welche viele Naphtalinabkömmlinge mit den entsprechenden Benzolderivaten zeigen. So bilden sich beim Chloriren oder Bromiren der Anilide Parakörper (1:4); beim Bromiren von Acetnaphtalid erhielt Rother[4]) ein Bromacetnaphtalid, in dem das Bromatom sich in der α- d. h. Parastellung in Bezug auf die Gruppe $NH.C_2H_3O$ befand:



[1]) Annal. CLXXXIII, 225.
[2]) Diese Berichte IX, 1730.
[3]) Bull. soc. chim. [2] XXVIII, 505.
[4]) Diese IV, 850.

Wird Acetanilid nitrirt, so erhält man zwei Nitroacetanilide, das Hauptprodukt ist die Para-, das Nebenprodukt die Orthoverbindung (1:2). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Acetnaphtalid konnte Liebermann[1]) ebenfalls zwei Nitroacetnaphtalide isoliren, unter denen das in grösserer Menge entstehende das α-Nitroacetnaphtalid war, ganz entsprechend dem Paranitroacetanilid:

Die Analogie zwischen diesen beiden Reihen macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine ähnliche Uebereinstimmung im Verhalten auch für Derivate, die eine grössere Anzahl substituirender Gruppen enthalten, besteht. Ich habe daher Versuche angestellt, um neue Di- und Triderivate des Naphtylamins zu erhalten. Eine grosse Menge dieses Körpers (1000 g), welcher vorher durch Destilliren gereinigt worden war, wurde durch mehrtägiges Behandeln mit Eisessig in Acetnaphtalid verwandelt und das Rohprodukt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Zuerst wurde versucht ein Jodacetnaphtalid darzustellen, um nachher in demselben ein zweites Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen. Zu dem Zwecke wurde Acetnaphtalid mit der nöthigen Menge von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod versetzt und die Mischung schnell mit Quecksilberoxyd behandelt. Der Kolbeninhalt erwärmte sich und die Farbe des Jods verschwand, aber es konnte nachher kein Jodacetnaphtalin nachgewiesen werden.

Hierauf wurde Acetnaphtalin mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter gelegentlichem Umschütteln in Berührung gelassen. Der Kolbeninhalt wurde dann ausgegossen, der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen, der Rückstand mit Wasser, dem etwas Natronlauge zur Entfernung überschüssigen Jods zugesetzt war, gewaschen und dann getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurde eine Jodverbindung erhalten, die in zarten, weissen Schuppen krystallisirte, aber beim darauf folgenden Behandeln mit Brom zu einem einfachen Austausch des letzteren gegen Jod und zur Entstehung von Rother's Bromacetnaphtalid führte.

Ein weiterer Versuch noch ein Bromatom in das Bromacetnaphtalid einzuführen war endlich erfolgreich. Zur Darstellung des Bromacetnaphtalids suspendirte Rother das Acetnaphtalid in Schwefelkohlenstoff und leitete Bromdampf durch die Flüssigkeit. Er beschreibt

[1]) Loc. cit.

das Reactionsprodukt als eine schwere, amorphe Substanz und Liebermann stellte fest, dass noch gleichzeitig ein anderer Körper gebildet wird, der in Lösung bleibt. Ich habe nachfolgende Modification des Processes vortheilhafter gefunden.

Acetnaphtalid wird in der sechs- bis siebenfachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und die erforderte Menge Brom in die abgekühlte Lösung gegossen. Beim Schütteln erstarrt die ganze Masse in wenigen Minuten zu Krystallen von Bromacetnaphtalid, die auf der Filtrirpumpe abgesaugt und durch Waschen mit Wasser vom Eisessig befreit werden. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt und liefert eine weitere Menge der Bromverbindung, welche bis zur Identificirung mit der Hauptmenge der Krystalle getrennt gehalten wurde. Das getrocknete Produkt wird nach zwei bis drei Krystallisationen aus Alkohol rein erhalten und besteht dann aus schönen, weissen Büscheln von festen, seideglänzenden Nadeln, die in ihrem Aussehen sehr an Asbest erinnern. Acetnaphtalid liefert bei dieser Behandlung sein eigenes Gewicht an Bromderivat, was etwa 74 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht.

Um die fernere Einwirkung von Brom auf Bromacetnaphtalid zu untersuchen, wurden 100 g dieser Substanz in etwa der zwanzigfachen Menge Eisessig aufgelöst, welche Menge nöthig ist, um Bromacetnaphtalid in der Kälte vollkommen in Lösung zu halten, und Brom im Ueberschuss, sowie eine kleine Menge Jod zugefügt. Man überliess die Mischung etwa zwei Wochen lang sich selbst und fand nach Ablauf dieser Zeit auf dem Boden der Lösung einen harten, weisslichen, krystallinischen Niederschag. Die Mutterlauge wurde abgegossen und mit Wasser verdünnt, wodurch neue Mengen eines Körpers ausfielen (B). Die Krystalle (A) wurden einmal aus Eissessig, dann mehrmals aus Alkohol und schliesslich aus einer Mischung von Benzol und Toluol umkrystallisirt. Eine Brombestimmung zeigte, dass die Substanz noch unrein war, und wurde sie daher noch sechsmal aus letzterem Gemisch umkrystallisirt und dann analysirt.

0.319 g Subst. gaben 0.351 g Ag Br = 0.149 g Br,
0.351 g Subst. gaben 0.096 g H_2O und 0.542 g CO_2,
0.334 g Subst. gaben 0.014 g N.

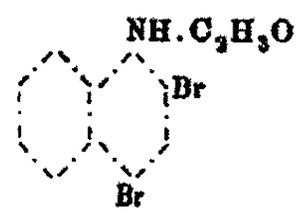
		Berechnet für $C_{12}H_9Br_2NO$	Gefunden
C	144	41.98	42.10
H	9	2.62	3.03
Br	160	46.64	46.70
N	14	4.08	4.19
O	16	4.68	—
	343	100.00	

Der durch Wasser niedergeschlagene Theil (B) wurde in derselben Weise durch aufeinander folgendes Krystallisiren aus Eisessig, Alkohol

und Benzol gereinigt und lieferte eine weitere Menge von Dibromacetnaphtalid. Im Ganzen ist die Ausbeute gering, da das Bromacetnaphtalid ungefähr 74 pCt seines Gewichtes an rohem Dibromprodukt liefert, welches noch mit einer Substanz von grösserem Bromgehalt verunreinigt ist, die bei der Krystallisation aus Benzol zurückbleibt. Dies Nebenprodukt, welches nur in sehr kleiner Menge erhalten wurde, scheint, soweit ich es bisher untersuchen konnte, kein Tribromderivat zu sein und werde ich später über dasselbe berichten.

Dibromacetnaphtalid krystallisirt im reinen Zustande aus Benzol in weissen, seideglänzenden, faserigen Nadeln, welche leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether und nur schwierig löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleum sind. Sie schmelzen unter theilweiser Sublimation bei 225° C.

Unterwirft man Parabromacetanilid (1 : 4) der weiteren Einwirkung von Brom und verseift nachher das Reactionsprodukt, so erhält man, wie Körner[1]) zeigte, Paraorthodibromamidobenzol (1 : 2 : 4). Befindet sich daher das zweite Bromatom im Dibromacetnaphtalid in demselben Benzolring wie die Gruppe $NH.C_2H_3O$, so kann diesem Körper die durch das folgende Schema ausgedrückte Constitution zukommen.



Weitere Versuche zur Bestätigung dieses Punktes sind in Angriff genommen.

London, Atlas Works, Hackney Wick, den 24. Octbr. 1878.

---

502. E. Baumann: Ueber die Aetherschwefelsäuren der Phenole.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli vom Verfasser.)

In früheren Mittheilungen[2]) habe ich über das Vorkommen und die Entstehung der Phenolschwefelsäure im thierischen Organismus berichtet. Für die künstliche Darstellung des Kaliumsalzes dieser Säure[3]) hat sich folgendes Verfahren als vortheilhaft erwiesen:

100 Th. Phenol wurden mit 60 Th. Kaliumhydroxyd und 80—90 Th. Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht; nachdem die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Th. feingepulvertes

[1]) Gaz. chim. ital. 1874, 827.
[2]) Diese Berichte IX, 54; Pflügers Arch. XIII, 285; Zeitschr. f. physiol. Chem. I, 60.
[3]) Diese Berichte IX, 1715.

Kaliumpyrosulfat allmälig in dieselbe eingetragen. Die Masse wird nun unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 60—70° erhalten; alsdann ist die Reaction im Wesentlichen beendet. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit siedendem Alkohol von 95 pCt. extrahirt und heiss filtrirt. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei glänzender Krystallblättchen von phenolschwefelsaurem Kalium, das durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird.

Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. von der Menge des angewandten Phenols. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$K_2S_2O_7 + C_6H_5OK = K_2SO_4 + C_6H_5.O.SO_2.OK.$$

Es ist zweckmässig, während der Reaction die angegebene Temperatur von 60—70° einzuhalten; dieselbe geht auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber viel langsamer, vor sich; erhitzt man bis zum Kochen, so findet leicht eine reichlichere Umwandlung des Pyrosulfats durch das Wasser in Bisulfat statt, welches mit dem Phenolkalium sich in neutrales Sulfat und Phenol umsetzt:

$$KHSO_4 + C_6H_5OK = K_2SO_4 + C_6H_5OH.$$

Wird die Flüssigkeit durch reichliche Bildung von Bisulfat sauer, so wird nicht nur eine weitere Bildung von ätherschwefelsaurem Salze verhindert, sondern das schon gebildete wird in diesem Falle wieder zersetzt, die ganze Menge des Phenols scheidet sich dann an der Oberfläche der Masse ab. Aus diesem Grunde sind bei der angegebenen Darstellungsmethode die Verhältnisse so gewählt, dass auf 2 Mol. Phenolkalium nur 1 Mol. Kaliumpyrosulfat kommt; beobachtet man dieselben, so kann in der ganzen Masse niemals die saure Reaction[1]) eintreten.

Das phenolschwefelsaure Kalium krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen, die trocken sich fettig anfühlen. Aus einer warm gesättigten Lösung in Weingeist von 60 pCt. wurde es in grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln erhalten. Dieselben sind von Hrn. C. Bodewig gemessen und in der Zeitschrift für Krystallographie I, p. 583 beschrieben worden. Es löst sich in 7 Th. Wasser von 15°; in kaltem, absolutem Alkohol löst es sich kaum, in kochendem Alkohol ist es etwas leichter löslich.

Beim Aufbewahren an feuchter Luft zersetzt es sich zuweilen nach einigen Minuten in Phenol und Kaliumbisulfat:

$$C_6H_5O - SO_2OK + H_2O = C_6H_5OH + KHSO_4.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in wässeriger Lösung mit einer starken Mineralsäure versetzt wird, bei Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es in wenigen Minuten vollkommen zersetzt. Durch verdünnte Essigsäure wird diese Zersetzung bei län-

[1]) Dieselbe giebt sich zu erkennen durch einen Umschlag der grünen Farbe der alkalischen Flüssigkeit in Gelbroth.

gerem Kochen allmälig bewirkt. Das im Harn enthaltene phenolschwefelsaure Kali wird durch einstündiges Erwärmen des Harns mit verdünnter Essigsäure nicht zersetzt; es üben hier die gleichzeitig vorhandenen Alkalisalze einen schützenden Einfluss auf dasselbe aus. Diese Thatsache ist von Belang für die quantitative Bestimmung der Aetherschwefelsäuren im Harn [1]). Gegen die Fäulniss verhält sich das phenolschwefelsaure Kali sehr resistent; 1 g des Salzes in 1 l Wasser gelöst, wurde mit etwas Rindspankreas und einigen Tropfen kohlensauren Ammoniaks 10 Tage lang in einem verschlossenem Gefässe auf 40° erwärmt. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit vollkommen gefault; es fand sich aber kein freies Phenol in derselben; das phenolschwefelsaure Kali war vielmehr vollkommen unzersetzt geblieben.

Erhitzt man phenolschwefelsaures Kalium mit Wasser auf über 100° in geschlossenen Gefässen, so ist es nach einigen Stunden vollkommen zersetzt.

Gegen Alkalien zeigt dasselbe wie die äthylschwefelsauren Salze eine grosse Beständigkeit; durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali erfährt es keine Zersetzung, selbst beim Erhitzen auf 150° wird es von demselben nur sehr allmälig angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es gleichfalls nur sehr langsam zersetzt.

Das phenolschwefelsaure Kali kann nicht durch Erhitzen getrocknet werden; das lufttrockene Salz beginnt schon unter 100° sich zu zersetzen. Wird dasselbe aber bei Abschluss aller Feuchtigkeit in einem geschlossenen Rohre erhitzt, so erfährt es erst bei 150—160° unter Schmelzung eine vollkommene Zersetzung. Unter den Zersetzungsprodukten findet sich um so weniger Kaliumbisulfat, je vollkommener die Feuchtigkeit abgehalten war, neben diesem in geringer Menge eine roth gefärbte Substanz. Die Hauptmenge des Salzes ist aber durch eine molekulare Umlagerung in paraphenolsulfosaures Kali übergegangen:

$$C_6H_5 . O . SO_2 . OK = OH . C_6H_4 . SO_3K.$$

Das durch Umkrystallisiren gereinigte phenolsulfosaure Salz krystallisirte wasserfrei, in verlängerten sechsseitigen rhombischen Tafeln. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	15.18 pCt.	15.09 pCt.

Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, das bei 170° entweicht:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.9 pCt.	10.1 pCt.

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie I, 70.

Als circa 100 g des phenolschwefelsauren Salzes durch Erhitzen in dieser Weise umgewandelt wurden, ergaben auch die letzten Mutterlaugen noch wohlausgebildete Krystalle von paraphenolsulfosaurem Kalium. Es ist daraus zu schliessen, dass neben der Paraphenolsulfosäure keine der beiden ihr isomeren Sulfosäuren gebildet worden sind.

Die beschriebene Umlagerung von Phenolätherschwefelsäure in Phenolschwefelsäure hat einige Analogien in schon bekannten Processen, bei welchen der Vorgang freilich nicht so durchsichtig erscheint, wie in dem hier vorliegenden Falle. Ein nahe liegendes Beispiel einer solchen ist ohne Zweifel die von Kolbe entdeckte Bildung von Oxybenzoësäuren aus Phenolalkali und Kohlensäureanhydrid. Dieser Process verliefe somit in folgenden 2 Phasen:

$$1)\ C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5O\text{---}CO\text{---}ONa,$$
$$2)\ C_6H_5O\text{---}CO\text{---}ONa = OH.C_6H_4.COONa.$$

Diese Erklärungsweise der Bildung der Salicylsäure macht es ferner verständlich, weshalb bei ihrer Darstellung immer nur circa die Hälfte des Phenols in die Säure umgewandelt wird. Denn das durch die Umlagerung der Phenolkohlensäure gebildete salicylsaure Natron wirkt auf das noch vorhandene Natriumhydroxyd unter Wasserabspaltung ein:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} + NaOH = C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases} + H_2O$$

und das so gebildete Wasser zersetzt ein weiteres Molekül phenolkohlensaures Natron:

$$C_6H_5\text{---}O\text{---}CO\text{---}ONa + H_2O = C_6H_5OK + HNaCO_3.$$

Der Versuch, das phenolkohlensaure Kalium selbst darzustellen, hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen.

Die freie Phenolschwefelsäure hält sich nur kurze Zeit in wässeriger oder alkoholischer Lösung; sie kann deshalb im reinen Zustande nicht gewonnen werden. Das Natronsalz ist gleichfalls sehr leicht zersetzlich. Dasselbe wurde in folgender Weise dargestellt: Eine gesättigte Lösung von phenolschwefelsaurem Kali wurde in der Kälte durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt; die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte Lösung wurde sofort mit Natriumhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; die das phenolschwefelsaure Natron enthaltende Flüssigkeit zersetzt sich schon beim Verdampfen auf dem Wasserbade; durch überschüssig zugesetztem Aether wird dasselbe in farblosen Nadeln gefällt, die schnell über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dasselbe nimmt begierig Feuchtigkeit auf und kann nur kurze Zeit aufbewahrt werden. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf circa 130° findet nach einigen Stunden vollkommene Zer-

setzung statt; auch bei der Zersetzung des Natriumsalz wurde Paraphenolsulfosäure erhalten, ob gleichzeitig in diesem Falle noch eine andere Phenolsulfosäure gebildet wird, hat nicht mit Bestimmtheit entschieden werden können.

Kresolschwefelsäuren

$$CH_3 . C_6H_4O --- SO_2 --- OH.$$

Das Kaliumsalz der Parakresolschwefelsäure ist ein constanter Bestandtheil des Pferdeharns,[1]) und kommt wahrscheinlich auch im Harn vieler anderer Säugethiere vor, dasselbe kann in reichlichen Mengen aus Pferdeharn genommen werden. Es ist äusserlich kaum zu unterscheiden von dem phenolschwefelsauren Salze und zeigt gegen Wasser, Säuren und Alkalien dieselben Reactionen wie jenes. In Wasser und Alkohol ist es etwas schwerer löslich als das phenolschwefelsaure Kalium. Beim Aufbewahren zersetzt es sich rascher als das letztere. Bei der Fäulniss des Pferdeharns wird es sehr allmälig gespalten, so zwar, dass noch nach Monaten reichliche Mengen desselben in dem faulen Harne vorhanden sind.

Das aus dem aus Pferdeharn gewonnene Salz dargestellte Kresol giebt beim Schmelzen mit Kali Paroxybenzoësäure. Der Pferdeharn enthält aber, wie C. Preusse[2]) nachgewiesen hat, auch Ortho- und Meta-Kresolschwefelsäure in kleinen Mengen. Das Kaliumsalz der ersteren wurde aus reinem Orthokresol durch die Reaktion mit Kaliumpyrosulfat erhalten. Es krystallisirt gleichfalls in glänzenden Blättchen und Tafeln, die in Wasser und Alkohol etwas leichter löslich sind als die Paraverbindung. Aus dem käuflichen Kresol erhält man vorzugsweise die Paraverbindung, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von den isomeren Verbindungen fast vollständig getrennt werden kann.

Die trockenen Kalisalze der Kresolschwefelsäuren gehen beim Erhitzen auf 140—150° in Sulfosäuren über, deren Lösungen durch Eisenchlorid tief blau gefärbt worden.

Aetherschwefelsäuren der Dioxybenzole

$$C_6H_4\begin{cases} O --- SO_2 --- OH \\ O --- SO_2 --- OH \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases} OH \\ O --- SO_2 --- OH \end{cases}$$

Vom Resorcin wurden die Kalisalze der Mono- und der Diäthersäure in folgender Weise dargestellt: In eine Lösung von 20 Th. Aetzkali in 25 Th. Wasser wurden 20 Th. Resorcin eingetragen, die etwas erkaltete Mischung wird mit 45 Th. von gepulvertem Kaliumpyrosulfat, das allmälig zugesetzt wird, mehrere Stunden lang geschüttelt; nach

[1]) Diese Berichte IX, 1389.
[2]) Zeitschr. d. physiol. Chemie II, Heft 5.

etwa 6 Stunden wurde die Masse auf dem Wasserbade erwärmt und mit nicht mehr als dem doppelten Volumen 90procentigen Alkohols extrahirt. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, es beginnt entweder sofort oder nach einiger Zeit eine krystallinische Abscheidung des diätherschwefelsauren Salzes, das von den anhaftenden gefärbten Materien durch Lösen in Wasser, Fällen mit Bleizucker bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, Entbleien des Filtrats, Eindampfen und Fällen mit Alkohol gereinigt wird. Dasselbe krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, die wasserfrei sind, wie alle bis jetzt dargestellten Kalisalze der Aetherschwefelsäuren von Phenolen.

In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, beim Eindampfen mit Essigsäure wird dieselbe nicht zersetzt, beim Erwärmen mit Salzsäure tritt vollkommene Spaltung ein in Resorcin und Schwefelsäure. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	18.5 pCt.	18.6 pCt.

Von der Resorcindiätherschwefelsäure kann auch ein Barytsalz dargestellt werden, die wässerige Lösung desselben kann indessen nicht unzersetzt abgedampft werden, durch absoluten Alkohol wird aus ihr das Salz $C_6H_4(SO_4)_2Ba$ in weissen Nadeln gefällt. Die Lösung desselben giebt beim Erwärmen mit Salzsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, eine gleiche Menge des letzteren entsteht, wenn das Filtrat des Niederschlages mit Chlorbarium versetzt wird.

Beim Erhitzen auf 160° wird das Kalisalz umgewandelt in resorcinsulfosaures Salz, dessen Eigenschaften noch nicht genauer ermittelt sind.

Nach Eingabe von 2—3 g Resorcin erscheint im Harn von Hunden das Salz einer Aetherschwefelsäure desselben, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt; dieselbe ist also ohne Zweifel die Diäthersäure (vgl. Resorcinmonätherschwefelsäure).

Zur Gewinnung des monätherschwefelsauren Salzes wird die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher die zuletzt beschriebene Verbindung abgeschieden worden war, mit Schwefelsäure annähernd neutralisirt, so dass dieselbe nur noch einen geringen Ueberschuss an Alkali enthält, nach dem Abfiltriren und Eindampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei der mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Das so erhaltene monätherschwefelsaure Kali krystallisirt in dünnen farblosen Tafeln, aus Wasser in Zwillingskrystallen, die dem asymmetrischen System angehören, (Bodewig, Zeitsschr. f. Krystallogr. I, 584). Häufig sind diebelben noch verunreinigt durch das zweifach ätherschwefelsaure Salz, das erst durch wiederholte Behandlung

mit absolutem Alkohol völlig abgetrennt werden kann. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	14.3 pCt.	14.0 pCt.

Dieses Salz ist viel leichter zersetzlich als das zweifach ätherscaure, häufig tritt die Spaltung schon ein beim Stehen der wässerigen Lösung, Erwärmen mit verdünnter Essigsäure bewirkt gleichfalls Zersetzung. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Violettfärbung, die aber nicht so intensiv ist als die Reaction des Resorcins selbst.

Die den eben beschriebenen entsprechenden Verbindungen des Brenzcatechins wurden in ganz analoger Weise erhalten wie jene. Das Kalisalz der Diätherschwefelsäure wurde in Form eines weissen Krystallpulvers erhalten, das in absolutem Alkohol unlöslich ist; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Das Kalisalz der Monätherschwefelsäure des Brenzcatechins krystallisirt nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind, die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Bestimmung des Schwefels ergab:

	Gefunden	$OH.C_6H_4SO_4K$ verl.
S	13.8 pCt.	14.0 pCt.

Vom Hydrochinon wurde nur die monätherschwefelsaure Verbindung in derselben Weise erhalten wie beim Resorcin. Das Kalisalz krystallisirt in rhombischen Tafeln (C. Bodewig l. c. S. 585).

	Gefunden	Berechnet
S	13.7 pCt.	14.0 pCt.

Pyrogallolmonoätherschwefelsäure

$$C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\ O.SO_2.OH.\end{cases}$$

Das Kalisalz derselben wurde nach folgendem Verfahren erhalten. In eine abgekühlte Lösung von 33 Th. Aetzkali im gleichen Gewicht Wasser werden 25 Th. Pyrogallol eingetragen, der braunschwarzen Flüssigkeit werden unter beständigem Schütteln 70 Th. fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat zugesetzt, nach 2—3 stündiger Digestion bei ca. 60° wird die Masse mit Schwefelsäure soweit neutralisirt, dass sie nur noch einen geringen Ueberschuss an Alkali enthält und mit dem doppeltem Volumen absoluten Alkohol's extrahirt. Das Filtrat wird mit absolutem Alkohol versetzt so lange noch ein in Flocken sich absetzender Niederschlag entsteht. Nach nochmaligem Filtriren wird die Flüssigkeit mit absolutem Aether versetzt bis eine bleibende Trübung entsteht; nach einiger Zeit findet sich in derselben eine reichliche

Krystallisation farbloser Nadeln des pyrogallolmonätherschwefelsauren Kaliums.

	Berechnet	Gefunden
S	13.3 pCt.	13.1 pCt.

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es in Pyrogallol und Schwefelsäure gespalten. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung, die durch Spuren von Alkalien in eine schön blaue nach Zusatz von mehr Alkali in die roth violette Farbe übergeht. Vergleicht man diese Reactionen mit denjenigen einer entsprechend verdünnten Lösung von reinem Brenzcatechin, so ist ein Unterschied der ersteren von letzteren nicht wahrnehmbar. Da das Verhalten des Brenzcatechins gegen Eisenchlorid, wie F. Tiemann wiederholt gezeigt hat, mit grosser Regelmässigkeit bei denjenigen Derivaten derselben, welche die beiden Hydroxylgruppen intakt enthalten, und mit nur geringen Unterschieden der Nuancirung wiedergefunden wird, so darf es als wahrscheinlich gelten, dass auch die oben beschriebene Verbindung die beiden intakten Hydroxylgruppen in der Stellung 1.2 enthält.

Aetherschwefelsäuren der Oxybenzoësäuren

$$C_6H_4 \begin{cases} O - SO_2OH \\ COOH. \end{cases}$$

Die Darstellung derselben gelingt im allgemeinen durch dieselbe Reaction, welche die Aetherschwefelsäuren der einfachen Phenole liefert.

10 Th. Salicylsäure wurden mit 8 Th. Aetzkali in ca. 25 Th. Wasser gelöst, unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln werden 17 Th. gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium allmälig zugesetzt. Nach einigen Stunden wurde die Masse mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90 pCt. heiss extrahirt, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Aether gemischt, giebt eine Abscheidung einer dicken Flüssigkeit, welche das ätherschwefelsaure Kaliumsalz enthält, dieselbe wird in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt und mit absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt das salicylsäureätherschwefelsaure Kalium in fast farblosen Spiessen.

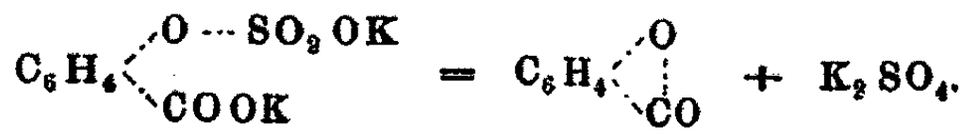
Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	$SO_4K.C_6H_4COOK$ verl.
S	11.2 pCt.	10.9 pCt.

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch Säuren wird dieselbe überaus leicht zerlegt, nicht zur Salzsäure sondern schon verdünnte Essigsäure bewirkt diese Zersetzung in der Kälte nach

einiger Zeit schnell beim Erwärmen. Lässt man die mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzse Lösung einige Zeit stehen, so stellt sich allmälig die Farbe der Salicylsäurereaction ein. Normalsauer reagirender Harn bewirkt dieselbe Zersetzung bei Bluttemperatur nach einiger Zeit; menschlicher Harn der so eben mit salicylsäureätherschwefelsaurem Kalium versetzt wurde, giebt an Aether keine Salicylsäure ab; lässt man die Mischung aber über Nacht bei 40° stehen, so werden beim Schütteln derselben mit Aether geringe Mengen Salicylsäure aufgenommen, die von der Spaltung des ätherschwefelsauren Salzes herrühren.

Das salicylätherschwefelsaure Kalium zersetzt sich noch nicht beim Erhitzen auf 150°, zwischen 180 und 190° tritt allmalig vollkommene Zersetzung ein, durch welche Salicylid und andere anhydridartige Verbindungen der Salicylsäure neben schwefelsaurem Kalium gebildet werden:



$$C_6H_4 \begin{cases} O \cdots SO_2OK \\ COOK \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} O \\ CO \end{cases} + K_2SO_4.$$

Bringt man die erhitzte Masse in Wasser so bleibt ein amorpher Körper ungelöst. Durch kochendem Alkohol wird das Salicylid aufgenommen, das beim Erkalten in Krystallwarzen sich abscheidet, die durch Kochen mit Wasser nicht verändert werden, beim Erhitzen mit Alkalien in Salicylsäure übergehen. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde niedriger gefunden als der des reinen Salicylids, ohne Zweifel in Folge Beimengung anderer Anhydride der Salicylsäure.

Die Aetherschwefelsäure der Metoxybenzoësäure findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Eingabe von Metoxybenzoësäure[1]). Künstlich wird das Kaliumsalz derselben in der gleichen Weise gewonnen wie die Salicylsäureverbindung. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es nach Zusatz von Aether in farblosen Nadeln, die in feuchter Luft zerfliessen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	10.96 pCt.	10.90 pCt.

Dasselbe wird durch verdünnte Säuren nicht so leicht zersetzt als die Salicylsäureverbindung, zerfällt aber vollständig beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Das trockene Salz kann ohne Zersetzung bis auf 200° erhitzt werden, bei 220—225° schmilzt es unter Zersetzung, indem schwefelsaures Kali gebildet wird und eine harzige in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz, die eine dem Salicylid entsprechende Verbindung zu sein scheint. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieselbe wieder in Oxybenzoesäure zurückverwandelt.

[1]) Baumann und Heiter Zeitschr. für physiol. Chemie I, S. 244.

Das Kaliumsalz der Paroxybenzoësäure-Schwefelsäure wird wie die isomeren Verbindungen dargestellt, nach Beendigung der Einwirkung des pyroschwefelsauren Kaliums auf die alkalische Lösung der Paroxybenzoësäure wird die Masse mit so viel kochendem Alkohol, als hinreicht um das schwefelsaure Kali völlig abzuscheiden extrahirt, aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten oder nach Zusatz von absolutem Alkohol die Paroxybenzoësäureverbindung in glänzenden Blättchen und Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
S	11.1 pCt.	10.9 pCt.

Dieselbe kann ohne Zersetzung über 200° erhitzt werden, erst bei 250° tritt Zersetzung ein unter Bildung von schwefelsaurem Kalium und gelber in Wasser unlöslicher amorpher Substanzen, die anhydridartige Verbindungen der Paroxybenzoësäure zu sein scheinen.

Die in den Thierkörper eingeführte Paroxybenzoësäure[1]) erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der Aetherschwefelsäure derselben.

Bei der Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf eine concentrirte alkalische Lösung von Gallussäure wird zunächst das Kalisalz einer Monätherschwefelsäure gebildet. $C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\O\cdots SO_2\cdots OK\\COOK.\end{cases}$

Dasselbe krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	9.6 pCt.	9.9 pCt.

Die wässerige Lösung zeigt gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten, wie das pyrogallolmonätherschwefelsaure Kalium, mit dem Unterschiede, dass die in der neutralen Lösung durch Eisenchlorid bewirkte Färbung blaugrün erscheint, wie bei Protocatechusäurelösungen. Auch bei dieser Verbindung sind somit die beiden intakten Hydroxylgruppen wahrscheinlich in der 1.2 Stellung.

---

503. Fr. Kessel: Ueber gebromte Essigsäureäthyläther.[1])

II. und III. Mittheilung.

(Eingegangen am 30. October.)

II.

Dem durch die Einwirkung von Brom auf Aethylidenchlorüracetat ($CH_3\cdots CO\cdots O\cdots CHCl\cdots CH_3$) entstehenden zweifach gebromtem Essigäther[2]) hatte ich, als die wahrscheinlichste Constitution:

[1]) Die Ueberschrift der ersten Mittheilung: „Ueber gebromte und gechlorte Essigsäureäthyläther" habe ich in die obige verändern zu müssen geglaubt da ich die Untersuchungen der gechlorten Derivate bis auf Weiteres verschieben musste.

[2]) Diese Berichte X, 1994.

$$CH_3 \cdots CO \cdots O \cdots CHBr \cdots CH_2Br$$

zugeschrieben, fussend auf die bei seiner Zersetzung mit Wasser entstehenden Produkte. Sein Verhalten gegen Alkohol jedoch hat ergeben, dass erstere Ansicht irrig war, und dass das zweite Bromatom sich in der Methylgruppe des Acetylrestes befinde, dem Körper sonach die Constitution:

$$CH_2Br \cdots CO \cdots O \cdots CHBr \cdots CH_3$$

zukommen muss.

Alkohol wirkt bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich auf den Körper ein. Behandelt man jedoch denselben mit überschüssigem Alkohol im Wasserbade

$$(CH_3 \cdots CHBr \cdots O \cdots CO \cdots CH_2Br + 3C_2H_5OH)$$

einige Zeit am Rückflusskühler, so findet vollständige Zersetzung statt.

Das Reactionsprodukt löst sich theilweise in Wasser, wobei der unlösliche Theil sich in Form einer öligen Flüssigkeit am Boden des Gefässes sammelt. Dieselbe besitzt den stark zu Thränen reizenden Geruch des Monobromessigsäureäthyläthers.

Wird dieses ölige Produkt, nach dem Trocknen, im Wasserbade langsam auf 100° erhitzt, so geht eine beträchtliche Menge einer zwischen 40—50° siedenden Flüssigkeit über, die zum grössten Theile aus C_2H_5Br besteht.

Nachdem der Rückstand wiederholt im Vacuum fractionirt war, siedete die Hauptmenge desselben schliesslich unter gewöhnlichem Drucke bei 156—159°. Obgleich dieser Theil alle Eigenschaften des Monobromessigsäureäthyläthers besass, hielt es anfänglich doch schwer, ihn durch Analyse als solchen zu constatiren, da demselben trotz sorgfältigsten Fractionirens eine geringe Menge eines bromärmeren, bei 170° siedenden Körpers hartnäckig anhaftete. Von der Anwesenheit dieses letzteren Körpers konnte ich mich durch Verseifen des bei 156—159° Siedenden überzeugen. Hierbei blieb er als ölige Schicht, auf der Natronlauge schwimmend, zurück. Zur näheren Prüfung war seine Menge zu gering.

Die mit dem genau zwischen 156—159° siedenden, von verschiedenen Darstellungen herrührenden Körper ausgeführten Brombestimmungen ergaben:

	I	II	III	IV
Br	46.92 pCt.	47.04 pCt.	47.12 pCt.	47.31 pCt.

Produkte (IV) war vor dem Analysiren sorfältigst wiederholt im Vacuum fractionirt worden und gab bei der Verbrennung:

C 29.21 H 4.25

für $C_4H_7BrO_2$ berechnet sich

C 28.74 H 4.18 Br 47.90 O 19.16.

Aus diesen Daten geht hervor, dass der Körper Monobromessigsäureäthyläther war und aus der beträchtlichen Menge desselben, dass er als wesentliches Produkt bei der Zersetzung des zweifach gebromten Essigäthers durch Alkohol entsteht.

Er zeigte auch ferner noch das dem Monobromessigsäureäthyläther eigenthümliche Verhalten gegen wässriges Ammoniak. [1])

Der im Wasser gelöst bleibende Theil des ursprünglichen Reactionsproduktes wurde aus ersterem mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterblieb eine zwischen 100° und 110° siedende Flüssigkeit, die den penetranten Geruch des Crotonaldehyds besass. Sie reducirte stark ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Zur Trennung des aldehydartigen Körpers von etwa gebildetem Acetat, löste ich die Flüssigkeit in Wasser und behandelte sie in gelinder Wärme mit $AgOH$. Nach beendigter Einwirkung wurde vom überschüssigen $AgOH$ abfiltrirt und das Filtrat, welches nun statt des Aldehyds ein Silbersalz enthielt, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde so eine Flüssigkeit erhalten, die den Siedepunkt 104° zeigte, in Wasser löslich, dagegen in Kali- und Natronlauge unlöslich war. Bei der Oxydation mit $Cr_2O_7K_2$ und SO_4H_2 lieferte sie eine Säure, die durch die Eisenreaction, sowie durch den Silbergehalt ihres Silbersalzes sich als Essigsäure zu erkennen gab: 0.1570 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0.1009 g Silber = 64.26 pCt. Ag. $C_2H_3AgO_2$ verlangt 64.67 pCt. Ag.

Obgleich die Menge des so erhaltenen Körpers zur weiteren Reinigung, behufs Analysirens, zu gering war, geht doch aus seinen Eigenschaften hervor, dass derselbe unzweifelhaft Acetal gewesen sein muss.

Das oben erwähnte, in der wässerigen Flüssigkeit enthaltene Silbersalz zerlegte ich mittelst Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelsilber wurde so eine stark sauer reagirende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande liess sich mit kochendem Alkohol eine beträchtliche Menge eines beim Abkühlen in verfilzten Nädelchen krystallisirenden Salzes erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wurde dasselbe gereinigt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erwies es sich als wasserfrei.

0.3512 g desselben gaben 0.2464 g SO_4K_2 = 0.1105 g K
= 31.46 pCt. K

das crotonsaure Kali enthält 31.50 pCt. K.

---

[1]) Siehe spätere Mittheilungen über das Verhalten des Mono- und Dibromessigsäureäthyläthers gegen wässriges Ammoniak.

Der Aldehyd durch dessen Oxydation die betreffende Säure erhalten wurde, war sonach Crotonaldehyd.

Das gleichzeitige Auftreten des Crotonaldehyds und Acetals in dem Reactionsprodukt, sowie die im Verhältniss zum Crotonaldehyd kleine Menge von Acetal, spricht dafür, dass der ursprünglich bei der Zersetzung des zweifach gebromten Essigäthers mit Alkohol entstehende Aldehyd durch die wasserentziehende Bromwasserstoffsäure in Crotonaldehyd übergeht.

Abgesehen von der kleinen Menge des bei 170° siedenden Körpers, sowie ebenfalls unbeträchtlichen Mengen hochsiedender Produkte, die beim Fractioniren des in Wasser unlöslichen Theils des Reactionsproduktes im Kolben zurückbleiben, sind die Zersetzungsprodukte des zweifach gebromten Essigäthers mit Alkohol:

Monobromessigsäureäthyläther, Crotonaldehyd, Acetal, Bromäthyl und Bromwasserstoff.

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass die Reaction in folgendem Sinne verläuft:

$$CH_2Br \cdots CO \cdots O \cdots CHBr \cdots CH_3 + C_2H_5OH =$$
$$CH_2Br \cdots CO \cdots O \cdots C_2H_5 + CH_3 \cdots CHBr(OH)$$

und

$$CH_3 \cdots CHBr(OH) = HBr + CH_3 \cdots COH.$$

Das Acetal entsteht natürlich durch fernere Einwirkung von Alkohol auf Aldehyd, der Crotonaldecyd durch die wasserentziehenden Eigenschaften des Bromwasserstoffs und das Bromäthyl durch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf noch unzersetzten Alkohol.

Da nun das eine der beiden Bromatome sich an der Stelle des ursprünglichen Chloratoms

$$(CH_3 \cdots CO \cdots O \cdots CHCl \cdots CH_3)$$

befinden muss und das Entstehen von $CH_2Br \cdots CO \cdots O \cdots C_2H_5$ das Vorhandensein einer $CHBr \cdots CO \cdots$ - Gruppe voraussetzt, so kann dem Dibromür die Constitution:

$$CH_2Br \cdots CO \cdots O \cdots CHBr \cdots CH_3$$

zu kommen. Ebenso ist die Bildung des Acetals nur durch das Vorhandensein der $\cdots O \cdots CHBr \cdots CH_3$ - Gruppe erklärlich.

Die in der früheren Zersetzung (I. Mittheilung) mit Wasser und Behandlung der wässrigen Lösung mit $AgOH$, als Silbersalz nachgewiesene Essigsäure kann demnach nur durch Oxydation von noch unverändertem Aldehyd entstanden sein. Der grösste Theil desselben geht auch hier, wie bei der Einwirkung des Alkohols, in Crotonaldehyd über.

Ich habe ferner noch Versuche angestellt, vorstehende Constitution durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf den zweifachgebromten Aether zu controlliren. Dieselben führten zu keinem befriedigenden Resultate, da vollständige Zersetzung erst bei den Dissociationstemperaturen des PBr_5 und PCl_5 unter gleichzeitiger Bildung höher halogenisirter, hochsiedender Produkte eintritt.

III.

Durch weitere Einwirkung von Brom auf den zweifach gebromten Essigäther ist es mir gelungen, noch vier neue gebromte Aether darzustellen und zwar einen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexabromessigäther. Von diesen verdient die Pentaverbindung eine besondere Beachtung, da mit dem Eintritt des fünften Bromatoms der Körper wesentlich andere Eigenschaften erhält.

Der drei- und vierfach gebromte Aether lässt sich leicht durch Einwirkung der berechneten Brommengen auf den zweifach gebromten Aether, im Oelbade, erhalten.

Man muss jedoch, um den letzteren zu erhalten, die Temperatur des Oelbades allmälig auf 160° steigern, während für den ersteren eine Temperatur von 120° genügt.

Das Einwirkungsprodukt wurde in beiden Fällen durch Erwärmen im Wasserbade, unter beständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes, von absorbirter Bromwasserstoffsäure befreit. Ich habe mich begnügt, mittelst Brombestimmung darzuthun, dass in beiden Fällen die erwarteten Körper entstanden waren.

Der erstere ergab	73.92	pCt. Br
der zweite -	79.73	- -
für $C_4H_5Br_3O_2$ berechnen sich	73.84	- -
- $C_4H_4Br_4O_2$ - -	79.20	- -

Beide Körper verhalten sich ähnlich dem Dibromür. Sie sind, wie dieses, ölige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeiten, die bei niederer Temperatur wohl zähflüssig, aber nicht fest werden. Sie sind nicht ohne Zersetzung destillirbar. Beide zersetzen sich mit Wasser und Alkohol in der Kälte nur langsam, schneller beim Erwärmen. Die durch Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukte sind in ersterem löslich; die wässerige Flüssigkeit reducirt dann stark ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels. Die Zersetzungsprodukte durch Alkohol sind nur zum Theil in Wasser löslich; auch hier reducirt der in Wasser lösliche Theil stark ammoniakalische Silberlösung. Der in Wasser unlösliche Theil scheint aus Aethern gebromter Essigsäuren zu bestehen. Sie wurden nicht näher untersucht. Der Umstand, dass bei der Zersetzung durch Wasser sowohl, als durch Al-

kohol, aldehydartige Körper gebildet werden, beweist, dass in beiden Körpern noch der Aldehydrest:

$$H - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O -$$

enthalten sein muss.

Behandelt man das Tetrabromür in offenen Gefässen noch weiter mit Brom, so lässt sich selbst bei Erhöhung der Temperatur auf 180° von letzterem nichts mehr in die Verbindung einführen. Dagegen gelingt die Einführung eines fünften Bromatoms leicht, wenn man das Tetrabromür mit der berechneten Brommenge in zugeschmolzenen Röhren allmälig auf 170° erhitzt. Zur Vermeidung des Springens wurden die Röhren von Zeit zu Zeit aufgeschmolzen und der gebildete Bromwasserstoff entweichen gelassen. Nachdem das Brom vollständig verschwunden, ist der Röhreninhalt aus dem dünnflüssigen in den dickflüssigen Zustand übergegangen. Nach Entfernung absorbirten Bromwasserstoffs wurde zur fractionirten Destillation geschritten. Schon beim zweiten Fraktioniren siedete die Hauptmenge fast gänzlich unzersetzt bei 170—180° und durch weiteres Fractioniren liess sich hieraus bei Weitem die grösste Menge als eine dünnflüssige, bei 175—177° siedende, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit isoliren.

Brombestimmungen und Elementaranalysen ergaben, dass diesem Körper die Zusammensetzung eines fünffach gebromten Essigäthers zukam.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_4H_3Br_5O_2$
C	10.3	10.02	10.05	9.94
H	0.91	0.73	0.75	0.62
Br	82.90	82.91	82.87	82.81
O	—	—	—	6.62.

Der Körper besitzt von denen der früheren ganz abweichende Eigenschaften, wodurch man unmittelbar auf den Gedanken gebracht wird, dass das 5 Bromatom ein eine besondere Rolle spielendes Wasserstoffatom ersetzt haben muss. Als solches lässt sich nur das der Aldehydgruppe angehörige betrachten. Diese Ansicht findet qualitativ ihre Bestätigung in dem Umstande, dass nach dem Zersetzen des Körpers mit Wasser, das letztere nicht die mindeste Aldehydreaction zeigt. Der fünffach gebromte Aether wird durch Wasser schnell, schon beim Umschütteln, unter Wärmeentwicklung zersetzt. Die Zersetzungsprodukte bleiben sämmtlich im Wasser gelöst.

Alkohol, tropfenweise zu dem Pentabromür gefügt, zersetzt dasselbe unter Aufschäumen, starker Wärmeentwicklung und Verbreitung des zu Thränen reizenden Geruchs der Aether gebromter Essigsäuren. Zur Aufklärung seiner Constitution schlug ich den beim zweifach gebromten Essigäther befolgten Weg ein.

Zu am Rückflusskühler befindlichem Pentabromür wurde durch einen Scheidetrichter langsam Alkohol, im Verhältniss von 3 Mol. auf 1 Mol. Pentabromür, gefügt. Gegen Ende der Einwirkung wurde das Gemenge schwach erwärmt. Nach vollendeter Reaction hatte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden; eine obere, dünnflüssige und eine ölförmige, untere Schicht. Letztere ist in Wasser unlöslich. Beim Vermengen der oberen Schicht mit Wasser schied sich noch etwas des ölförmigen Körpers aus; das Wasser selbst sowie auch die wässerige Flüssigkeit, die man durch Schütteln des ölförmigen Körpers mit Wasser erhält, enthält Spuren gebromter Essigsäuren, überschüssigen Alkohol und Bromwasserstoff, jedoch keine Spur eines aldehydartigen Körpers.

Die Spuren gebromter Essigsäuren verdanken, wie dieses aus dem Ferneren ersichtlich, ihre Entstehung der Einwirkung von Bromwasserstoff auf den ölförmigen Körper. Letzterer wurde nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ zunächst einige Zeit im Wasserbade behandelt, wobei eine ansehnliche Menge einer zwischen 40—50° siedenden Flüssigkeit überging, die an ihren Eigenschaften leicht als Bromäthyl zu erkennen war. Der Rückstand, fractionirt destillirt, liess sich sehr bald in einen bei 155—160° siedenden und einen bei 190—197° siedenden Theil zerlegen. Die Zwischenfractionen waren nur unbedeutend. Die erste Fraction hat nahezu den Siedepunkt des Monobromessigsäureäthyläthers, letztere den des Dibromessigsäureäthyläthers. Bei einer der ausgeführten Zersetzungen des Pentabromürs habe ich die Mengen beider Fractionen bestimmt.

50.0 g Pentabromür gaben:

16.00 g der ersten Fraction,
23.24 g der zweiten Fraction;

für die Gleichung:

$$C_4H_3Br_5O_2 + 2C_2H_5OH = \underbrace{C_4H_6Br_2O_2}_{\text{Bibromessigsäure-äther}} + \underbrace{C_4H_7BrO_2}_{\text{Monobromessig-säureäthyläther}} + 2HBr$$

berechnen sich auf 50 gr des angewandten Pentabromürs:

17.28 g Monobromessigsäureäthyläther,
25.46 g Dibromessigsäureäthyläther.

Die Zahlen weichen, soweit dies überhaupt sich durch eine derartige Trennung ermöglichen lässt, nicht weit von den berechneten ab. Die Zahlen sprechen somit für die Entstehung der beiden Aether. Es war nunmehr meine Aufgabe, aus den beiden Fractionen die Körper im Zustande der Reinheit abzuscheiden. Dieses ist mir jedoch nur für den Dibromessigsäureäthyläther vollkommen gelungen. Aus der bei 190—197° siedenden Fraction liess sich nach einigen Destillationen schon reiner Bibromessigsäureäthyläther vom Siedepunkte 194° gewinnen und zwar in bedeutender Menge. Bei der Analyse ergab er folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_6Br_2O_2$
C	19.77	19.68	19.70	19.51
H	2.84	2.72	2.65	2.43
Br	65.09	65.07	65.05	65.04
O	—	—	—	13.00

Die Angabe Gal's [1]), wonach der Bibromessigsäureäthyläther bei 194° unzersetzt siedet, kann ich bestätigen.

Nach Perkin und Duppa [1]) soll sich der Aether bei der Destillation theilweise zersetzen. Diese Beobachtung habe ich nicht machen können; ebensowenig konnte ich constatiren, dass, wie Perkin und Duppa angeben, Chlorcalcium bei längerem Verweilen in dem Aether aufschwillt und sich zuletzt damit verbindet. Beide Chemiker geben jedoch selbst an, dass sie den Aether nicht vollkommen wasserfrei bekommen konnten, und glaube ich, dass dieser Umstand Veranlassung zu der beobachteten Erscheinung gegeben hat.

Beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak lieferte der Aether sofort reines, bei 154° schmelzendes Bibromacetamid [3]).

Weniger leicht gelingt die Reindarstellung des Monobromessigsäureäthyläthers aus der ersten Fraction. Es ist selbst beim anhaltendsten Fractioniren, im Vacuum sowohl wie unter gewöhnlichem Druck, nicht möglich, den Aether vollständig von der Dibromverbindung zu befreien, wie dieses zahlreiche Brombestimmungen in dem genau bei 159° siedenden Körper zeigen. Ich führe hiervon nur einige an:

I.	II.	III.	IV.
48.95;	49.02;	49.15;	48.88.

Der Körper besass so vollständig die Eigenschaften des Monobromessigsäureäthyläthers (Siedepunkt, zu Thränen reizender Geruch, Verhalten gegen wässriges Ammoniak), dass an der Identität desselben nicht zu zweifeln ist.

Dass der Körper nur Monobromessigsäureäthyläther sein kann, geht ferner auch aus folgendem Umstande hervor.

Zersetzt man das Pentabromür mit Wasser (die Zersetzung erfolgt augenblicklich, unter Wärmeentwicklung, schon beim Umschütteln) und schüttelt die wässrige Lösung mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten ein Gemenge gebromter Essigsäuren. Dasselbe wurde, nachdem es zur Entfernung des Bromwasserstoffs wiederholt im Wasser gelöst und der Lösung durch Aether entzogen worden war, mit Alkohol durch Erhitzen im Wasserbade in die entsprechenden

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris 1868 p. 368.

[2]) Chemical quarterly Soc. Journ. XII. 1.

[3]) Siehe die spätere Abhandlung über das Verhalten von Mono- und Dibromessigsäureäthyläther gegen wässriges Ammoniak.

Aethyläther verwandelt. Das mittelst Waschen mit Wasser von überschüssigem Alkohol befreite und über Schwefelsäure getrocknete Aethergemenge zeigte einen Bromgehalt von 57.02 pCt. Br.

Wenn die Zersetzung des Pentabromürs durch Wasser in der Weise erfolgte, dass Mono- und Dibromessigsäure entstand:

$$C_4H_3Br_5O_2 + 2OH_2 = \left\{\begin{matrix} C_2H_3BrO_2 \\ C_2H_2Br_2O_2 \end{matrix}\right. + 2HBr,$$

so musste das Aethergemenge einen Bromgehalt von 58.11 pCt. Br zeigen, was mit der oben gefundenen Zahl genügend übereinstimmt.

Auch aus theoretischen Gründen über die Constitution dieses Pentabromürs lässt sich schliessen, dass der erwähnte Körper nur Monobromessigsäureäthyläther gewesen sein kann. Die Entstehung des Bibromessigsäureäthyläthers bei der Zersetzung mit Alkohol setzt in dem Pentabromür die Existenz des Restes.

$$\text{---}\,CHBr_2$$

voraus.

Ein ferneres Bromatom befindet sich an der Stelle des ursprünglichen Chloratoms

$$(CH_3 \cdots CHCl \cdots O \cdots CO \cdots CH_3).$$

Da der Körper weder bei der Zersetzung mit Alkohol, noch mit Wasser, aldehydartige Körper liefert, so muss das Aldehydwasserstoffatom durch Brom ersetzt sein, so dass das Pentabromür den Rest:

$$\text{---}\,O \cdots \overset{\vdots}{C} = Br_2$$

enthalten muss.

Es bleibt nunmehr nur noch ein Bromatom übrig, welches sich folglich in dem zweiten Methylreste befinden muss.

Dem Pentabromür können nur noch die beiden Formeln:

$$1)\ \underbrace{\begin{matrix} CHBr_2 & CH_2Br \\ \vdots\ \diagup Br & \vdots \\ C\cdots Br & CO \end{matrix}}_{O} \quad \text{oder} \quad 2)\ \underbrace{\begin{matrix} CH_2Br & CHBr_2 \\ \vdots\ \diagup Br & \vdots \\ C\cdots Br & CO \end{matrix}}_{O}$$

zukommen. Beide natürlich können mit Alkohol gleiche Moleküle Mono- und Dibromessigsäureäthyläther liefern:

$$\underbrace{\begin{matrix} CHBr_2 & CH_2Br \\ \vdots\ \diagup Br & \vdots \\ C\cdots Br & C=O \end{matrix}}_{O} + C_2H_5OH = \underbrace{\begin{matrix} CHBr_2 \\ \vdots\ \diagup O \\ C\cdots Br \end{matrix}}_{\text{Bibromacetylbromür}} + \underbrace{\begin{matrix} CH_2Br \\ \vdots\ \diagup O \\ C\cdots OC_2H_5 \end{matrix}}_{\text{Monobromessigsäureäthyläther}} + HBr$$

und

$$\begin{matrix} CHBr_2 \\ \vdots\ \diagup O \\ C\cdots Br \end{matrix} + C_2H_5OH = \underbrace{\begin{matrix} CHBr_2 \\ \vdots\ \diagup O \\ C\cdots OC_2H_5 \end{matrix}}_{\text{Bibromessigsäureäthyläther}} + HBr$$

oder

$$CH_2Br\cdots CBrBr\cdots O\cdots CO\cdots CHBr_2 + C_2H_5\cdots OH$$
$$= \underbrace{CH_2Br\cdots COBr}_{\text{Monobromacetylbromür}} + \underbrace{CHBr_2\cdots CO\cdots O\cdots C_2H_5}_{\text{Bibromessigsäureäthyläther}} + HBr.$$

und

$$CH_2Br\cdots COBr + C_2H_5OH = \underbrace{CH_2Br\cdots CO\cdots O\cdots C_2H_5}_{\text{Monobromessigsäureäthyläther.}}.$$

Welcher der beiden Ausdrücke der richtige ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Aus dem Umstande jedoch, dass bei dem Erhitzen des Pentabromürs mit einer zur Ersetzung aller Wasserstoffatome hinreichenden Brommenge im geschlossenen Rohre auf sehr hohe Temperaturen, nur noch ein Wasserstoffatom ersetzt wird, folgt, dass die Formel:

$$\begin{array}{l} CHBr_2\ CH_2Br \\ \vdots\ \diagup Br\ \vdots \\ \underbrace{C\cdots Br\ C = O}_{O} \end{array}$$

die meiste Wahrscheinlichkeit besitzt.

Das auf diese Weise erhaltene Hexabromür ist in seinen Eigengenschaften dem Pentabromür sehr ähnlich. Es siedet fast ohne Zersetzung bei 195—198° und hat einen Bromgehalt von 85.87 pCt. Br.

Für

$$\begin{array}{l} CBr_3\ CH_2Br \\ \vdots\ \diagup Br\ \vdots \\ \underbrace{C\cdots Br\ CO}_{O} \end{array}$$

berechnen sich 85.40 pCt. Br.

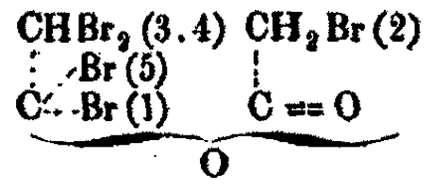
Seine Zersetzungsprodukte durch Wasser und Alkohol (die Zersetzung erfolgt ebenso energisch, als beim Pentabromür) habe ich noch nicht näher untersucht.

Das Gegebene dürfte genügen, um schon jetzt einen Blick in die Reihenfolge, in der die Wasserstoffatome des Aethylidenchlorüracetats beim Bromüren ersetzt werden, zu werfen. Bezeichnet man im Dibromür die beiden Bromatome mit Ziffern, so erhält man den Ausdruck:

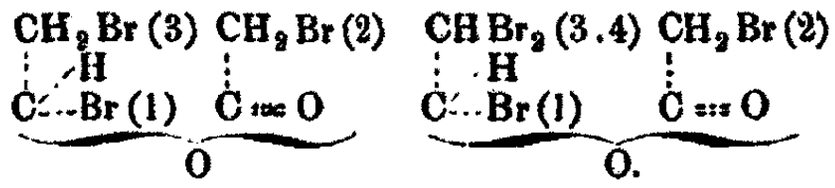
$$\begin{array}{l} CH_3\qquad CH_2Br\,(2) \\ \vdots\ \diagup H\qquad \vdots \\ \underbrace{C\cdots Br\,(1)\ CO}_{O} \end{array},$$

da das Aldehydwasserstoffatom erst beim Uebergang des Tetrabromürs in das Pentabromür stattfindet, so ist es mit (5) zu bezeichnen.

Man würde dann, unter Annahme obiger Formel, für das Pentabromür erhalten:



Dem Tri- und Tetrabromür kämen dann folgende Schemas zu:



Es ist selbstverständlich, dass zur Aufstellung dieses Schemas das Pentabromür hinsichtlich seiner wahren Formel experimentell geprüft werden muss.

Steiner[1]) hat durch Behandlung seines durch Einwirkung von Brom auf Essigäther erhaltenen Pentabromessigäthers mit Ammoniak Dibromacetamid erhalten. Dieser Aether enthält sonach mindestens einmal die Gruppe $CHBr_2$---. Ueber die Stellung der übrigen Bromatome ist Nichts bekannt.

Jedenfalls aber ist dieses Pentabromür, wie sich dies aus seinen Eigenschaften ergiebt, mit dem von mir dargestellten nicht identisch.

Leiden, Universitätslaboratorium.

---

504. H. Köhler: Ueber die Einwirkung von trockenem Ammoniumsulfat auf trockenes Bariumäthylsulfat, bei Gegenwart von Bariumoxyd.

(Eingegangen am 31. October.)

Es ist bekannt, dass sich das Ammoniumsulfat schon bei einer Temperatur über 140° zersetzt in Ammoniak, Ammoniumsulfit und freien Stickstoff.[2]) Es ist ferner von Berthelot[3]) gezeigt worden, dass sich bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Barium-Aethylsulfat Aethylamin zu bilden scheint, und ganz die gleiche Reaction hat Erlenmeyer[4]) für das Kaliumäthylsulfat definitiv constatirt. Es liess sich nun vermuthen, dass bei der leichten Zersetzbarkeit des

---

[1]) Diese Berichte VII, 506.

[2]) Graham-Otto, Lehrb. 4. Aufl., 2. Abth., pag. 430.

[3]) Compt. rend. XXXVI, 1098 und XXXVII, 1, Jahresber. 1853, pag. 467.

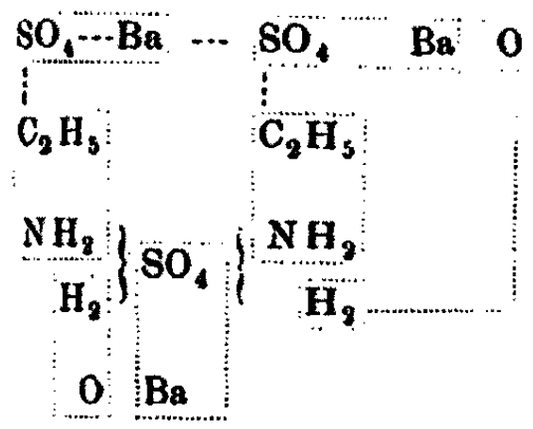
[4]) Jahresber. für reine Chemie 1874, 238, Sitzungsber. der k. Akademie zu München. Math.-naturw. Kl., 1874, 29.

Ammoniumsulfats durch directe Einwirkung desselben auf Bariumäthylsulfat, unter Abspaltung von Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} SO_4 . C_2H_5 \\ | \\ Ba \\ | \\ SO_4 . C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix} \Big\rangle SO_4 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2NH_2C_2H_5$$

Aethylamin sich bilden könne.

Beim Erhitzen der beiden Substanzen im offenen Rohr trat in der That auch ein lebhafter Geruch nach Aethylamin auf. Ein hinreichender Zusatz von Bariumoxyd, der den Zweck haben sollte, die freiwerdende Säure zu binden, schien den Geruch noch lebhaft zu verstärken, was indessen auch der dadurch bedingten gleichzeitigen Entbindung von Ammoniak zugeschrieben werden konnte. Immerhin war jedoch die Hoffnung nicht ganz ausgeschlossen, dass sich die Umsetzung des Ammoniumsulfats mit Bariumäthylsulfat, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bariumoxyd, möglicherweise im Sinne des folgenden Schemas hätte modificiren können:



$$= 2NH_2C_2H_5 + 3BaSO_4 + 2H_2O.$$

Es wurden daher die dieser Gleichung entsprechenden Mengen der einzelnen Substanzen in gut getrocknetem, feinzerriebenen Zustand der trockenen Destillation unterworfen. Der Apparat, in dem dies geschah, war so eingerichtet, dass die etwa entstehenden flüssigen Produkte in einer Vorlage sich verdichten konnten, die zur Absorption des auftretenden Aethylamins und Ammoniaks mit einer Reihe von Woulff'schen Flaschen in Verbindung stand, die conc. Salzsäure enthielten. Beim Erhitzen im Sandbad entwickelten sich zunächst grosse Mengen weisser Dämpfe, die zum Theil von der Salzsäure zurückgehalten wurden, zum Theil aber auch unabsorbirt entwichen. Die in ziemlich beträchtlicher Menge entweichenden Dämpfe und Gase zeigten den höchst unangenehmen Geruch der Carbylamine. In die erste Vorlage destillirte eine klare Flüssigkeit von wiedrigem, an Aethylamin erinnernden, stechendem Geruch. Beim Neutralisiren mit Salzsäure schäumte sie stark auf, und das entbundene Gas zeigte den bekannten, stechenden und erstickenden Geruch der schwefligen Säure. Diese letztere

konnte auch in der neutralisirten Flüssigkeit, die ebenfalls noch heftig darnach roch, durch Zinnchlorür und Kupfersulfat sehr augenfällig nachgewiesen werden. Beim Erwärmen der Flüssigkeit verschwand allmählig der Geruch nach schwefliger Säure und der penetrante Geruch des Mercaptans machte sich sehr lebhaft geltend. Er verdankt vielleicht seine Entstehung geringen Mengen von Schwefelbarium, das sich bei der Zersetzung sehr leicht bilden kann, und auf die Aethylschwefelsäure oder deren Salze und Aethyläter alsdann weiter einwirkt. Die vereinigten Flüssigkeiten, das Destillat und die Absorptionsflüssigkeit hinterliessen beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen schön weissen Krystallkuchen, von dem jedoch beim Auskochen mit absolutem Alkohol nur sehr wenig in Lösung ging. Der Rückstand dieser alkoholischen Lösung war eine weisse Krystallmasse, und lieferte beim Kochen mit Kalilauge Aethylamin, das an seinem eigenthümlichen Geruch leicht erkannt werden konnte. Eine Chlorbestimmung bewies, dass neben Monäthylamine, auch noch die höher substituirten Ammoniake entstanden waren. Aus 200 g Bariumaethylsulfat konnten auf diese Weise nur etwa 2 g salzsaures Aethylamin erhalten werden. Weitaus der grösste Theil des Bariumäthylsulfats scheint also vielleicht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{cases} OC_2H_5 \\ O \\ O \end{cases} Ba \\ SO_2 \begin{cases} O \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{matrix} = BaSO_4 + SO_2 \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

zerfallen zu sein in schwefelsauren Baryt und neutralen Schwefelsäureaethylester. Dieser letztere zersetzt sich bekanntlich schon bei einer Temperatur von 150° und zerfällt bei Gegenwart von Wasser nach der Formel:

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} \Big\rangle SO_2 = 2C_2H_4 + H_2SO_4.$$

Ausserdem zerfallen auch schon die aethylschwefelsauren Salze bei der trockenen Destillation in oelbildendes Gas, Wasser, Kohlensäure, schweflige Säure und schweres Weinöl, (Aetherol), indem sie dabei ein Gemenge von Kohle und schwefelsaurem Salz hinterlassen.[1]) Daneben scheinen jedoch auch noch tiefgreifendere Zersetzungen stattgefunden zu haben, wie der carbylaminartige Geruch der dabei auftretenden gasförmigen Producte beweist.

Wageningen, Laborat. der k. holl. Reichsversuchsstation.

---

[1]) Gerhardt, Lehrbuch deutsch von Wagner Bd. II, pag. 325.

505. H. Köhler: Ueber die Zersetzung der Aethylsulfate durch gasförmige Salzsäure.

(Eingegangen am 31. Oktober.)

C. Hensgen [1]) hat vor einiger Zeit eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung gasförmiger trockener Salzsäure auf Sulfate mitgetheilt, die er auf Veranlassung von Lothar Meyer unternommen hatte, und die eine neue, wesentliche Stütze der Ansichten Julius Thomson's [2]) gegenüber dem Berthollet'schen Gesetz bilden. Das überraschende Ergebniss dieser Versuche, dass der Chlorwasserstoff im Stande ist, verschiedene Sulfate bei verhältnissmässig geringem Ueberschuss und bei sehr niedrigen Temperaturen vollständig in Chlorid und Schwefelsäure zu zersetzen, gab zunächst Veranlassung zu vorliegenden Versuchen. Es war vorauszusehen, dass die Aethylsulfate schon bei sehr viel niedrigeren Temperaturen zersetzt werden würden — zerfällt doch schon das Bariumäthylsulfat für sich erwärmt gegen 100° — und diese Voraussetzung hat sich auch bestätigt. Immerhin war es jedoch von Interesse, zu erfahren, wie gross die Beständigkeit dieser Salze gegen Salzsäure ist.

Gut getrocknetes Kaliumäthylsulfat, $SO_2.OK.OC_2H_5$ wurde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (25° C.) von trockener gasförmiger Salzsäure fast nicht angegriffen. Die Krystalle wurden wohl oberflächlich etwas trüber und hafteten dann an einander, aber nach Beendigung des Versuchs (2 Stunden) war keine Gewichtsabnahme zu konstatiren, nachdem die überschüssige Salzsäure durch Luft verdrängt worden war, und das Salz längere Zeit über Aetzkalk gestanden hatte. Auch war keine Temperaturerhöhung während des Versuchs eingetreten. Das Experiment wurde in einem Kölbchen mit Thermometer ausgeführt, und die Salzsäure in langsamem Strom hindurchstreichen lassen. Mit dem Ableitungsrohr war eine U-Röhre in Verbindung gebracht, die durch eine Kältemischung von Glaubersalz und Salzsäure auf — 7° erhalten wurde. In dieser Röhre hatten sich kleine Tröpfchen gebildet, die den Geruch des Chloräthyls zeigten, und bei gewöhnlicher Temperatur rasch verschwanden.

Wird der Versuch in einem Wasserbad ausgeführt, das constant zum starken Sieden erhitzt ist, so ist das Resultat ein wesentlich anderes. Zu Beginn des Versuchs zeigte das Thermometer im Innern des Kölbchens eine Temperatur von 65°, die beim Einleiten von Salzsäure langsam auf 85° stieg, wo sie alsdann constant stehen blieb. Das Salz verlor nach kurzer Zeit vollständig seine Durchsichtigkeit, und vermehrte beträchtlich sein Volum. Nach 1½ Stunden hatten 30 g

[1]) Diese Berichte IX, 1671 u. 1674, sowie X, 259.
[2]) Pogg. Ann. a. v. O.

Kaliumäthylsulfat eine Abnahme von etwa 1 g erfahren, während die Berechnung eine solche von 5.1 g ergeben hatte. In der abgekühlten Vorlage befanden sich circa 2 g Chloräthyl, was annähernd der Abnahme des Kolbeninhalts entsprechen würde, wenn, wie zu erwarten war, die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} K \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>SO_4 + HCl = \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\!\!>SO_4 + C_2H_5Cl$$

stattgefunden hatte. Offenbar hatte das oberflächlich gebildete saure Kaliumsulfat den Kern der Krystalle vor der weiteren Einwirkung der Salzsäure geschützt, da nach wiederholter Wägung eine fernere Abnahme des Kolbeninhalts nicht nachgewiesen werden konnte. Das Salz wurde daher vorsichtig aus dem Kolben heraus gebracht, zu feinem Pulver zerrieben, und wiederholt der Einwirkung des Salzsäuregases ausgesetzt. Nach weiteren fünf Stunden hatte der Kolbeninhalt stark 4 g abgenommen; die abgekühlte Vorlage enthielt 6 g Chloräthyl. Da die Kältemischung ziemlich rasch ihre Temperatur verändert, und zu Ende des Versuchs beispielsweise + 7° zeigte, so war es nicht möglich das Chloräthyl quantitativ zu verdichten. Indessen glaube ich doch aus diesem Versuch schliessen zu dürfen, dass das Kaliumäthylsulfat bei einer Temperatur zwischen 65 und 85° durch gasförmige Salzsäure vollständig zersetzt wird in $KHSO_4$ und C_2H_5Cl. Der sehr poröse Kolbeninhalt wurde längere Zeit in Pulverform über Aetzkalk gestellt. Er löste sich leicht in Wasser und diese Lösung gab nach dem Erwärmen mit HNO_3 mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag, reagirte stark sauer, und liess auf Zusatz von Chlorbariumlösung sehr bedeutende Mengen von $BaSO_4$ fallen.

Derselbe Versuch wurde auch im Oelbad bei 200° vorgenommen. Die Krystalle schmolzen sofort zusammen; das Thermometer im Innern des Kölbchens zeigte 130°, stieg aber langsam auf 145°, wo es constant blieb. An der Oberfläche der schäumenden Flüssigkeit bildete sich eine feste, weisse Ausscheidung, die an den Wänden in die Höhe kroch, und das Kölbchen zu verstopfen drohte. Nach fünfständiger Einwirkung war am Kolbeninhalt nichts Flüssiges mehr zu bemerken. Derselbe bildete eine sehr poröse Masse, die das ganze Kölbchen anfüllte. Dasselbe hatte 5 g (auf 30 g Subst.) abgenommen (ber. 5.1 g). Verdichtet wurden circa 6 g Chloräthyl. Die Analyse des von anhaftender Salzsäure befreiten Kolbeninhalts ergab folgendes Resultat:

1.2451 g Substanz gaben 2.1089 g $BaSO_4$, entsprechend 0.8688 g SO_4

	Berechnet für $KHSO_4$	Gefunden
SO_4	70.59 pCt.	69.77 pCt.

Die Zersetzung war mithin vollständig.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur würde nach den Hensgen'schen Versuchen auch das $KHSO_4$ noch zersetzt worden sein, so dass sich alsdann die Gesammtreaction durch die Gleichung

$$\begin{matrix} K \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>SO_4 + 2HCl = H_2SO_4 + KCl + C_2H_5Cl$$

darstellen liesse.

Verhältnissmässig viel leichter als das Kalisalz der Aethylschwefelsäure wird deren Barytsalz

$$C_2H_5 - SO_4 - Ba - SO_4 - C_2H_5 + 2H_2O$$

zersetzt. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur (25° C.) trockene Salzsäure durch ein Kölbchen mit dem wasserhaltigen Salz, so tritt selbständige Erwärmung ein, und das Thermometer steigt innerhalb ½ Stunde auf ein Maximum von 37° C. Es zeigt also eine Temperaturerhöhung von 12°. Nach und nach sank jedoch die Temperatur wieder merklich rasch, und nach Verlauf einer weiteren halben Stunde hatte sie wieder ihr Minimum von 25° C. erreicht. Der Versuch wurde unterbrochen und etwa das 10 fache Volum des Kölbchens Luft hindurchgeleitet. Das Gewicht desselben hatte merklich zugenommen. Der Kolbeninhalt bildete eine trübe schmierige Masse, die an der Luft Nebel von Salzsäure ausstiess, jedoch hatten die Krystalle theilweise ihre Form beibehalten. Chloräthyl war keines verdichtet worden. Nach längerem Stehen über Aetzkalk wurde die Substanz wieder völlig chlorfrei, und nahm ihr ursprüngliches Gewicht an. Hieraus ist ersichtlich, dass gasförmige Salzsäure auf das wasserhaltige Bariumäthylsulfat in der Weise einwirkt, dass sie diesem Salz das Krystallwasser entzieht, indem sie sich darin auflöst. Gewichtsvermehrung und Feuchtwerden des Kolbeninhalts, sowie das Nichtauftreten des C_2H_5Cl lassen keine andere Deutung zu.

Wird der Versuch im stark siedenden Wasserbad ausgeführt, so ist die Zersetzung bereits nach 5 Stunden vollständig. Anfangstemperatur im Innern des Kölbchens 65°. Durch die Einwirkung der Salzsäure wurde dieselbe auf 80° gesteigert, bei welcher Temperatur das Thermometer constant blieb. Nach dreistündiger Einwirkung stellte der Kolbeninhalt eine klebrige, breiartige Masse dar, und zeigte eine Abnahme von 6 g (auf 25 g Subst.), während eine solche von 5.4 g berechnet war. In der abgekühlten Vorlage befanden sich 5 g Flüssigkeit; die Berechnung ($H_2O + C_2H_5Cl$) ergab 9.7 g. Leider konnte auch in diesem Falle die Verdichtung nicht vollständig erreicht werden. Der Kolbeninhalt wurde in ein Becherglas gespült und mit Wasser ausgekocht. Es hinterblieben dabei 13 g $BaSO_4$; die Theorie verlangt 13.7 g. Das Filtrat von diesem Rückstand reagirte stark sauer und gab mit $BaCl_2$ eine starke Fällung. Es ergiebt sich aus

diesen Thatsachen, dass das wasserhaltige Bariumäthylsulfat schon bei einer Temperatur unter 80° durch gasförmige Salzsäure vollständig zersetzt wird in freie Schwefelsäure, Bariumsulfat und Chloräthyl:

$$\begin{matrix} SO_4 \cdots C_2H_5 \\ \vdots \\ Ba \\ \vdots \\ SO_4 \cdots C_2H_5 \end{matrix} + 2\,HCl = \left\{ \begin{matrix} BaSO_4 \\ + H_2SO_4 \\ + 2C_2H_5Cl. \end{matrix} \right.$$

Auch das längere Zeit bei 80° getrocknete Salz zerfällt unter denselben Bedingungen vollständig.

Wageningen, Laborat. der k. holl. Reichsversuchsstation.

Correspondenzen.

506. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Dingler's Journal (Bd. 229, Heft 1. 2) ist zunächst eine interessante Zusammenstellung aller bis jetzt gemachten Erfahrungen über das Hartglas gegeben.

Hr. R. Müncke beschreibt eine Kalklichtlampe.

Die HH. Knapp und P. Ebell haben eine grosse Reihe von Versuchen über die Bildung des Ultramarins angestellt und gelangen auf Grund dieser Versuche zu folgenden Schlüssen: 1) Die Gewichtsverhältnisse der Mischungsbestandtheile sind nicht fest bestimmt, sondern können in weiten Grenzen variirt werden. 2) Die Thonerde und die Kieselsäure müssen durch den Glühprocess aufgeschlossen werden und es muss der Zusatz von Soda gross genug sein, um bei dieser Aufschliessung neben den Silicaten noch Schwefelnatrium bilden zu können. Das Glühen der Masse behufs Aufschliessung (Bildung der Ultramarinmutter) darf nicht so hoch gesteigert werden, dass Sinterung oder gar Schmelzung eintritt. 3) Die Bildung von Schwefelaluminium findet beim Glühen nicht statt. 4) Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind keine integrirenden Bestandtheile des Ultramarins. 5) Zur Entstehung der Ultramarinmutter ist stundenlanges Glühen erforderlich und ihre Umwandlung in Blau erfolgt durch Einwirkung von Säureanhydriden bei mässiger Glühhitze.

Hr. Eder bespricht in einer Abhandlung über die Gerbstoffbestimmung im Thee die verschiedenen Methoden der Gerbstoffbestimmung und giebt nach seinen Versuchen der Methode von Fleck, den Gerbstoff mittelst Kupferacetat zu bestimmen, den Vorzug. Er führt die Bestimmung in der Weise aus, dass er den Thee dreimal mit heissem

Wasser auszieht, kochend heiss mit überschüssiger Kupferacetatlösung fällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Wasser einäschert, und das Kupfer im Tiegel entweder mittelst Salpetersäure oxydirt und durch Glühen als Kupferoxyd, oder mit Schwefel gemengt als Kupfersulfür bestimmt.

Nach seinen Versuchen entspricht 1 g CuO oder Cu_2S 1.3061 g Tannin.

Ferner ist die zuerst von de Vrij angegebene Methode der Darstellung von Bromäthyl aus Bromkalium oder Bromnatrium mittelst Aethylschwefelsäure genau beschrieben. Das völlig trockene grobkörnige Bromid (1 Th.) wird in einem mit Steigrohr und Thermometer versehenen Gefäss mit einem Gemisch von 1 Th. Weingeist von 90 pCt., 2 Th. conc. Schwefelsäure und etwas mehr als ½ Th. Wasser übergossen und langsam bei Kaliumsalz auf 90—100°, bei Natriumsalz auf 100—110° und gegen Ende der Operation auf 125—130° erhitzt. Das Bromäthyl wird unter Wasser aufgefangen. Es ist stets mit etwas Aether verunreinigt, namentlich die letzten Portionen des Destillats. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Im Journ. für pract. Chemie (No. 11—14) befindet sich eine längere Abhandlung von J. Thomsen „Thermochemische Untersuchungen über die Constitution der wasserhaltigen Salze", welche sich nicht im Auszuge wiedergeben lässt.

Hr. E. Dittrich hat mit Hilfe der Kolbe'schen Reaction durch Erhitzen von chloräthylsulfonsaurem Silber oder besser von chloräthylsulfonsaurem Methylamin mit Methylamin das Methyltaurin dargestellt:

$$CH_2Cl.CH_2SO_3H + CH_3H_2N = CH_2(NHCH_3).CH_2SO_3H + HCl.$$

Dasselbe krystallisirt in grossen, harten, glasglänzenden asymmetrischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether und schmilzt bei 241—242°. Es reagirt deutlich sauer, scheint aber weder mit Basen noch mit Säuren Verbindungen einzugehen. Durch salpetrige Säure geht es in Isäthionsäure über. Mit Cyanamid vereinigt es sich zu Methyltaurocyamin $C_4H_{11}N_3SO_3$, welches mit 1 Mol. Wasser in grossen, glasglänzenden, monosymmetrischen Prismen krystallisirt, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Aether löslich ist und bei 285° ohne zu schmelzen sich bräunt. Im Exsiccator verwittert es. Mit Säuren scheint es sich nicht zu verbinden.

Auch das Taurin verbindet sich mit Cyanamid zu Taurocyamin $C_3H_9N_3SO_3$, welches in kleinen, harten, hexagonalen Prismen krystallisirt, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether ist und bei 224—226° schmilzt.

Die HH. Th. Morawski und J. Stingl haben die Manganverbindung näher untersucht, welche bei der Oxydation verschiedener

Substanzen mittelst Kaliumpermanganat bei Ausschluss einer freien Mineralsäure entsteht. Diese Verbindung hat die Zusamensetzung $KH_3Mn_4O_{10}$.

Bei der Oxydation von Rhodankalium mit Kaliumpermanganat in neutralen Lösungen entsteht schwefelsaures Kalium, cyansaures Kalium und als Niederschlag die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ und zwar werden zur Oxydation von 3 Mol. KCNS 8 Mol. $KMnO_4$ gebraucht, so dass die Reaction nach der Gleichung verläuft:

$$3KCNS + 8KMnO_4 + 3H_2O = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3KCNO + 3K_2SO_4.$$

Bei der Oxydation des Weingeistes entsteht essigsaures Kalium und die Reactionsgleichung ist:

$$3C_2H_6O + 4KMnO_4 = KH_3Mn_4O_{10} + 3C_2H_3KO_2.$$

Für Oxalsäure, welche Kohlensäure und Kaliumcarbonat liefert, ist die Gleichung:

$$12C_2H_2O_4 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3K_2CO_3 + 21CO_2 + 9H_2O,$$

Glycerin wird völlig in Kohlensäure und Carbonat verwandelt und für $13C_3H_8O_3$ sind $56KMnO_4$ erforderlich. Sowohl die bei der Oxydation entstandenen Produkte als auch die Mengenverhältnisse der zu oxydirenden Substanzen zum Oxydationsmittel wurden quantitativ festgestellt. Das Kaliumpermanganat giebt demnach $\frac{3}{8}$ seines Sauerstoffs ab, sobald keine freien Säuren zugegen sind und es entsteht nicht Mangansuperoxydhydrat, sondern $KH_3Mn_4O_{10}$. Die HH. Morawski und Stingl sind deshalb geneigt anzunehmen, dass dem Kaliumpermanganat die Molekularformel $K_4Mn_4O_{16}$ zukomme, dass ein solches Molekül 3 Moleküle Sauerstoff lose gebunden enthalte und dass auch die von Rammelsberg beschriebene, durch Glühen des Permanganats gewonnene Verbindung $K_2Mn_2O_5$ (vergl. Ber. 8, 232) nichts anderes sei als $K_4Mn_4O_{10}$. Denn die durch Zersetzen derselben mit Wasser zu erhaltende Substanz, welcher Rammelsberg die Zusammensetzung $K_2Mn_5O_{11}$ zuschrieb, ist nichts anderes als $KH_3Mn_4O_{10}$.

In der Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ lässt sich das Kalium auch durch andere Metalle austauschen, so entsteht beim Kochen derselben mit Chlorbarium die Verbindung $Ba(H_3Mn_4O_{10})_2$, mit Silbernitrat die Verbindung $AgH_3Mn_4O_{10}$.

Endlich entsteht bei der Einwirkung von Manganchlorür auf Kaliumpermanganat neben Chlorkalium und Salzsäure die Verbindung $H_4Mn_3O_8$, und zwar werden $2KMnO_4$ durch $3MnCl_2$ zersetzt. Die Autoren benutzen diese Zersetzung zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans.

Dieselben Herren haben eine kleine Modification an dem von Bunsen empfohlenen kleinen Apparat zur Braunsteinbestimmung mittelst der jodometrischen Methode angebracht.

Hr. J. Barbieri hat die Methoden der Eiweissbestimmung in Pflanzensamen von Ritthausen (Extrahiren mit sehr verdünnter Kalilauge und Fällen des Extracts mit verdünnter Essigsäure) und von Weyl (Extrahiren mit 10procentiger Kochsalzlösung und Fällen des Myosins durch Sättigen mit Steinsalz und des Vitellins durch kohlensäurehaltiges Wasser) mit einander verglichen und die Proteïnstoffe der Kürbissamen nach beiden Methoden bestimmt. Hr. Barbieri hat gefunden, dass, abgesehen davon, dass nach der Methode von Weyl das Myosin vom Vitellin zu trennen ist, die Methode von Ritthausen eine Eiweisssubstanz von derselben Zusammensetzung liefert, wie die von Weyl, wenn man bei 4—8° schnell arbeitet, dass daher die Zersetzung der Albumine durch sehr verdünnte Kalilauge nur sehr langsam erfolge.

Hr. v. Perger beschreibt in einer ausführlichen Abhandlung Derivate des Anthrachinons. Monoxyanthrachinon liefert beim Erhitzen mit Ammoniak kein Amidoprodukt. Alizarin dagegen liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130° das bereits von Liebermann und Troschke auf dieselbe Weise erhaltene Amidooxyanthrachinon $C_{14}H_6O_2 . OH . NH_2$, neben diesem jedoch in geringer Menge eine neue, in Barytwasser sehr schwer lösliche isomere Verbindung. Durch Erhitzen von Alizarin mit conc. Ammoniak auf 200° konnte Hr. v. Perger eine ganze Anzahl von Produkte gewinnen, die er durch ihre verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten und ihre Farbenreactionen von einander trennen konnte. Das Reactionsprodukt ist nämlich nur zum Theil in Ammoniak löslich, ebenso ist der in Ammoniak unlösliche Antheil nur theilweise in Weingeist löslich. Von diesen verschiedenen Produkten bildet sich das eine oder das andere in grösserer Menge, je nachdem der Ueberschuss von Ammoniak grösser oder kleiner gewählt wird.

Das in Ammoniak lösliche Produkt ist theilweise in Barytwasser löslich, und es konnte diese lösliche Verbindung als das von Liebermann und Troschke kennen gelehrte α-Alizarinamid oder Amidooxyanthrachinon erkannt werden. Das in Barytwasser unlösliche oder vielmehr sehr schwer lösliche Produkt ist β-Alizarinamid oder Amidoerythrooxyanthrachinon $C_{14}H_6O_2(OH) . NH_2$. Dasselbe ist ein chromrothes Pulver, welches aus Weingeist in braunen Nadeln krystallisirt und bei 150—153° zu sublimiren beginnt. Es ist in Weingeist mit rothbrauner, in Aether mit gelbbrauner, in conc. Salzsäure mit gelber, in conc. Schwefelsäure mit braungelber Farbe löslich. Seine Salze sind sehr schwer löslich. In der Kalischmelze giebt es Alizarin.

Die Acetylverbindung des α-Alizarinamids bildet gelbe, bei 170° schmelzende Nadeln, die in Alkalien mit braungelber Farbe sich lösen und beim Kochen mit Alkalien unter Abspaltung der Acetylgruppe zersetzt werden. Die Acetylverbindung des β-Alizarinamids bildet braungelbe, bei 242° schmelzende Nadeln, die in Aetzalkalien beim Kochen sich schwer mit violetter Farbe lösen.

Von den in Weingeist löslichen Produkten ist das eine mit indigblauer, das andere mit violettrother Farbe löslich. Nur das erstere konnte genauer untersucht werden, es ist Diamidoanthrachinon oder Alizarindiamid $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$, verschieden von der von Böttger und Petersen durch Reduction des Dinitroanthrachinons erhaltenen Substanz. Es bildet aus Weingeist krystallisirt dunkelgefärbte Nadeln, die in Eisessig mit blauer Farbe sich lösen und daraus durch Wasser in dunkelblauen goldglänzenden Flocken gefällt werden. In conc. Salzsäure ist es mit brauner, in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich, ohne Veränderung zu erleiden. Durch salpetrige Säure wird es in weingeistiger Lösung in β-Alizarinamid verwandelt. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch anhaltendes Kochen mit wässerigen Alkalien.

Der in Weingeist mit violetter Farbe lösliche Körper konnte seiner geringen Menge wegen nicht eingehender studirt werden.

Die in Weingeist unlösliche und nur in conc. Schwefelsäure lösliche Verbindung betrachtet Hr. Perger nach seinen Analysen als Condensationsprodukt des Diamidoanthrachinons $(C_{14}H_6O_2NH_2)_2NH$.

Hr v. Perger hat ferner aus den beiden bekannten Anthrachinondisulfonsäuren die Oxyanthrachinonsulfonsäuren dargestellt, um den Uebergang derselben in die entsprechenden Isopurpurine zu studiren. Er hat ferner gefunden, dass beim Erhitzen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren entstehen, von denen die eine in weit überwiegender Menge sich bildend die von Gräbe und Liebermann beschriebene Alizarinsulfonsäure ist, sich in Wasser leicht löst und beim Schmelzen mit Kali sich zersetzt ohne Alizarin zu liefern, die andere, Alizarinpurpursulfonsäure genannt, schwer löslich in kaltem Wasser ist und beim Schmelzen mit Kali Purpurin liefert, und dass ausserdem ein dritter Körper erzeugt wird, der schon beim Kochen mit Wasser sich zersetzt und Alizarin regenerirt.

Oxyanthrachinon liefert eine Sulfonsäure, die in der Kalischmelze sich zersetzt ohne einen Farbstoff zu liefern. Ebenso verhält sich die aus Erythrooxyanthrachinon dargestellte Sulfonsäure. Endlich wurde auch aus den beiden Amidooxyanthrachinonen die Sulfonsäuren dargestellt. Sie liefern in weingeistiger Lösung mit salpetriger Säure zwei Oxyanthrachinonsulfonsäuren, die sich als identisch mit den direct aus den Oxyanthrachinonen darstellbaren Säuren erwiesen. In der Kalischmelze verhielten sie sich wie die Oxyanthrachinonsulfon-

säuren. Hr. v. Perger knüpft an diese Resultate eingehende theoretische Betrachtungen über die Bildung von Farbstoffen aus Anthrachinon.

Die HH. R. Schmitt und O. Mittenzwey haben gefunden, dass Mercaptan auf Diazoverbindungen erst bei hoher Temperatur einwirkt (bei 170°) und dass hierbei unter Ersetzung des Stickstoffs durch Wasserstoff Aethyldisulfid entsteht. Es werden demnach die beiden H von zwei Mol. Mercaptan geliefert.

Hr. R. Schmitt hat bekanntlich früher die Beobachtung gemacht, dass Chlorkalk salzsaures Paramidophenol in quantitativer Weise in Dichlorazophenol umwandeln. Es ist ihm jetzt gelungen, auch das Anilin durch Chlorkalk in Azobenzol überzuführen. Das Anilin muss wegen der Heftigkeit der Reaction mit 4 Vol. Chloroform verdünnt sein. Man reibt zweckmässig den Chlorkalk (2 Atome wirksames Cl auf ein Anilin enthaltend) mit der Hälfte des Chloroforms zusammen und setzt das mit der anderen Hälfte Chloroform vermischte Anilin zu. Durch die Reactionswärme destillirt das Chloroform fast vollständig ab und wenn nicht mehr als 100 ccm Anilin auf einmal in Arbeit genommen werden, in durchaus nicht stürmischer Weise. Das Azobenzol kann man dann aus dem Rückstande abdestilliren. In gleicher Weise kann man Toluidin in Azotoluol überführen.

Die HH. R. Schmitt und R. Möhlau theilen schliesslich mit, dass Paranitrophenetol in weingeistiger Lösung durch Natriumamalgam in Parazophenetol übergeführt wird, dass dagegen Orthonitrophenetol durch dasselbe Mittel in Azoxy- und Azophenetol verwandelt wird. Durch Schwefelammonium wird das Orthoazophenetol (nicht aber das Parazophenetol) leicht zu der Hydrazoverbindung reducirt, welche durch Salzsäure in das Diamidodiphenetol sich verwandelt.

---

507. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 10./22. October 1878.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 5./17. October 1878.

Hr. Latschinoff theilt für Hrn. W. Walitzky über einige Derivate des Gehirncholesterins mit. Während siedendes Anilin auf Cholesterinchlorid nicht einwirkt, entsteht beim Erhitzen dieser Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren während 6—12 Stunden auf 180° Cholesterilanilin ($C_{25}H_{41}.C_6H_5NH$). Diese Base wird aus der ätherischen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt, schmilzt bei 187° und löst sich nicht besonders leicht in Aether und siedendem Alkohol, besser in kochendem Xylol und am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, aus dem sie, bei langsamer Verdunstung der Lösung, in

grossen, rechtwinkligen Tafeln krystallisirt. Die schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Salze sind krystallinisch. Das schwefelsaure Salz bräunt sich bei 160° und schmilzt, sich zersetzend, bei höherer Temperatur; das salzsaure Salz schmilzt über 210°, wobei der obere Theil verkohlt; das salpetersaure Salz bräunt und zersetzt sich, zum Theil mit Explosion, bei 145°. — Das Cholesteriltoluidin wurde durch Erhitzen des Cholesterinchlorids mit krystallisirtem Toluidin (Schmelzp. 45°) gleichfalls in zugeschmolzenen Röhren während einiger Stunden auf 150—180° dargestellt. Es schmilzt bei 172°, wird von siedendem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff gelöst und krystallisirt bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung in schönen, rechtwinkligen Tafeln. Weingeist fällt aus der ätherischen Lösung kleine, viereckige Blättchen aus. Cholesteriltoluidin ist eine schwache Base und wird aus der ätherischen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt. Das salpetersaure Salz ist bei weitem beständiger, als das schwefelsaure und salzsaure. Die beiden letzten Salze werden durch siedendes Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Cholesteriltoluidin und theoretischer Menge Säure zersetzt. Deshalb misslingt die Darstellung der Salze durch Einwirkung wasserhaltiger Säuren auf die Base und entsteht beim Erhitzen des Cholesterinchlorids mit Toluidin nicht das chlorwasserstoffsaure Cholesteriltoluidin, sondern die freie Base. α-Naphtylamin (Schmelzp. 50°) bildet beim Erhitzen mit Cholesterinchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180° eine krystallinische Verbindung, welche bei 202° schmilzt, kein Chlor enthält und in Aether, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol weniger löslich ist, als die beiden anderen Basen. Durch Mineralsäuren wird sie gleichfalls aus der ätherischen Lösung gefällt. Die Untersuchung wird fortgesetzt. —

Hr. W. Rudneff theilt über folgende Eigenschaften des Trimethylcarbinamins mit. Nur die einbasischen Säuren liefern mit diesem Amin beständige Salze; die neutralen Salze zweibasischer Säuren verlieren hingegen zum Theil das Amin beim Eindampfen der wässerigen Lösungen, so wird z. B. beim Einengen der Lösung des schwefelsauren Salzes eine Mischung des neutralen Salzes mit dem sauren erhalten; diese neutralen Salze werden durch Wasser zum Theil schon in der Kälte zersetzt. Tertiäres Butyljodür verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur direct mit dem Amin unter Bildung des Salzes $(C_4H_9)_2HN.HJ$. Dieses Salz giebt beim Destilliren mit einer concentrirten Kalilösung nicht Dibutylamin, sondern Monobutylamin $[C(CH_3)_3NH_2]$: $(C_4H_9)_2HN.HJ + KHO = C_4H_9NH_2 + KJ + C_4H_8 + H_2O$. Hr. Rudneff untersucht auch Dimethylaethylcarbinamin $(CH_3)_2(C_2H_5)C.NH_2$. Dasselbe wurde als ein Nebenprodukt bei der Darstellung der Dimethylätbylessigsäure erhalten und

erwies sich identisch mit Wurtz's Isoamyl. Die Untersuchung der beiden Amine und ihrer Derivate wird fortgesetzt. —

Die HH. A. und P. Saytzeff haben durch Einwirkung einer Mischung von Jodallyl mit Butyron auf granulirtes Zink Dipropylallylcarbinol dargestellt. Der neue Alkohol siedet bei 192° (769 mm bei 0°), addirt zwei Atome Brom, ist mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser aber unlöslich und hat bei 0° das spec. Gewicht 0.8602, bei 24° bezogen auf Wasser von 0°, 0.8427 und den Ausdehnungscoëfficienten 0.00086. Der Essigäther dieses Alkohols siedet bei 210° (751 mm bei 0°); sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0.8903, bei 21° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0.8733 und sein Ausdehnungscoëfficient = 0.00092. Bei der Oxydation des Alkohols mit $K_2Cr_2O_7$ und SO_4H_2 wurde Butyron, Propion- und Buttersäure, neben einer nichtflüchtigen, vorläufig nicht näher untersuchten Säure, erhalten. —

Die HH. Beilstein und A. Kurbatoff theilen mit, dass bei Reduction des $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (Schmelzp. 50°) durch Zinkchlorid, nicht $C_6H_3ClNH_2.NO_2$, wie Jungfleisch angegeben, sondern Chlorphenylendiamin, welches bei 86° schmilzt, entsteht. —

Hr. Golubeff hat gefunden, dass bei Einwirkung rauchender Salpetersäure (1.475) auf abgekühltes Desoxybenzoin zwei Nitroverbindungen gebildet werden. Die eine ($C_{14}H_{11}(NO_2)O$) ist krystallinisch, unlöslich in Aether und schmilzt bei 140—142°; die andere wird als Harz erhalten, löst sich in Aether, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung, schmilzt gegen 120° und hat allem Anscheine nach die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. Mononitrodesoxybenzoin wird durch Sn und HCl zu Amidodesoxybenzoin ($C_{14}H_{11}(NH_2)O$), welches bei 95—96° schmilzt und scheinbar mit dem aus Nitrobenzyl darstellbaren identisch ist, reducirt. Dinitrodesoxybenzoin liefert gleichfalls eine krystallinische Base. —

Hr. A. Butlerow verliest eine Abhandlung der HH. F. Flawitzky und P. Kriloff über „Isopropylacetylen". Dem aus dieser Abhandlung schon früher Mitgetheilten (diese Berichte X, 1102 und 2240) ist noch Folgendes beizufügen. Isopropylacetylen siedet bei 28—29° (751 mm) und hat bei 0° das spec. Gewicht 0.6854. Bezüglich einiger Eigenschaften der Silberverbindung haben die Autoren Beobachtungen gemacht, welche denjenigen des Hrn. Eltekoff (diese Berichte X, 707) widersprechen. Letzterer hat nämlich angegeben, C_3H_7Ag sei leichter als Wasser und schwimme auf der Oberfläche desselben. Nun haben sie aber bei öfters wiederholten Darstellungen der in Rede stehenden Verbindung immer wahrgenommen, dass der grösste Theil derselben in der ammoniakalischen Silberlösung, welche selbstverständlich specifisch schwerer als Wasser ist, untersinkt. Die Verbindung ist in der genannten Lösung löslich und scheidet sich

beim Verdünnen derselben mit Wasser aus; auch vom absoluten Alkohol wird sie aufgenommen; Aether fällt sie zwar aus der alkoholischen Lösung, aber nicht vollkommen, da bei langsamer Verdunstung der ätherhaltigen, alkoholischen Lösung kleine, prismatische Krystalle anschiessen. Die Krystalle werden vom Wasser, selbt nach langem Liegen unter demselben, nicht benetzt; ebenso verhält sich zum Wasser auch das amorphe, pulverförmige C_5H_7Ag. In dieser schweren Benetzbarkeit liegt, nach der Ansicht der Autoren, der Grund, weshalb ein Theil der Silberverbindung auf der Oberfläche der Lösung schwimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist also dieselbe, wie diejenige, welche z. B. das Untersinken einer stählernen Nadel unter gewissen Bedingungen verhindern kann. —

Alsdann wäre noch anzuführen, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Isopropylacetylen ausser Methylisopropylketon (diese Berichte X, 2240) noch Produkte entstehen, welche keinen constanten Siedepunkt haben und zwischen 100° und 320° übergehen. Eine Analyse, welcher die zwischen 150—155° aufgefangene Portion unterworfen wurde, wies darauf hin, dass diese Produkte wahrscheinlich einer Condensation des Ketons, nicht aber des Valerylens, ihr Entstehen verdanken. —

In einer anderen Abhandlung beschreibt Hr. Flawitzky ausführlich seine Experimente, welche behufs der Wasserentziehung aus Propylenglycol vermittelst SO_4H_2 und $ZnCl_2$ angestellt waren. Wie schon bekannt gemacht worden ist (diese Berichte XI, 1256) hat Flawitzky bei dieser Reaction nur Propylaldehyd und wahrscheinlich dessen Condensationsprodukte erhalten, während Eltekoff beim Erhitzen des Propylenglycols mit Wasser auf 180—190° ausser Propylaldehyd, noch Aceton erhalten haben will (diese Berichte XI, 990). Ein solches negatives Resultat seiner Experimente hinsichtlich der Acetonbildung in Betracht ziehend und auf die Uebereinstimmung seiner Beobachtungen mit denjenigen Linnemann's (Liebig's Ann. 192, 61), bezüglich der Entstehung nur des Propylaldehyds allein beim Erhitzen einer angesäuerten, wässerigen Propylenglycollösung auf 215—220° sich berufend, erklärt Flawitzky Eltekoff's Angaben für irrthümliche und verwirft die Interpretation, welche der Letztere der Reaction des Wassers in Gegenwart von PbO auf Propylenbromür und Bromüre der Olefine überhaupt gegeben hat. Hr. Flawitzky meint, dass die zuletzt erwähnte Reaction, da unter den Produkten derselben Propylaldehyd und Aceton auftreten, nicht blos in der Umwandlung des Propylenbromürs zu Propylenglycol und der darauffolgenden Wasserentziehung aus demselben besteht, sondern dass sie ausserdem noch nach einer anderen Richtung verläuft. Diese secundäre Reaction besteht, nach seiner Ansicht, in der Bromwasserstoffabspaltung vom Propylenbromür und der Ueberführung des dabei ent-

stehenden Monobrompropylens, welches nach Linnemann's Beobachtungen beim Erhitzen mit Wasser Aceton liefert (Liebig's Ann. 161, 61), in diese letzte Verbindung. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft, wie Hr. Flawitzky meint, die Reaction nach diesen beiden Richtungen auch bei der Einwirkung des Wassers und PbO auf Bromüre der anderen Olefine, mit Ausnahme des Tetramethyläthylens. —

Hr. P. Latschinoff berichtet über seine „einige neutrale Oxydationsprodukts des Cholesterins" betreffende Arbeit. Er hat beobachtet, dass bei der Oxydation der essigsauren Cholesterinlösung mit Kaliumpermanganat, ausser den schon beschriebenen Cholestensäuren, noch andere, neutrale Produkte, welche in Aether löslich und aus der ätherischen Lösung, weder durch wässerige Alkalien, noch durch Ammoniak extrahirbar sind, entstehen. Unter diesen Produkten finden sich unverändertes Cholesterin, welches den Haupttheil ausmacht, und nichtkrystallinische, harzartige, in Alkohol lösliche Substanzen vor. Ein Theil der Letzteren ist durch alkoholische Bleizuckerlösung fällbar, der andere nicht. Alle Versuche die einzelnen Produkte zu isoliren und rein darzustellen schlugen fehl. Die Analyse der durch weingeistige Bleizuckerlösung fällbaren Harze lieferte einmal die Zahlen: C = 81.80 pCt. und H = 11.10 pCt. und ein andermal (mit dem Harze einer anderen Bereitung) C = 75.81 pCt. und 9.42 pCt. H. Aus diesen Zahlen lässt sich zwar keine Formel ableiten, Hr. Latschinoff hält jedoch für passend darauf hinzuweisen, dass die Formel $C_{25}H_{40}O_2$ = 80.64 pCt. und 10.75 pCt. H. verlangt. Etwas bessere Resultate wurden bei der Untersuchung der durch Bleizuckerlösung nichtfällbaren Produkte und besonders derjenigen von ihnen, welche zugleich mit Cholesterin bei den ersten Krystallisationen ausgefällt werden, erzielt. Cholesterin lässt sich von den dasselbe begleitenden Produkten leicht abscheiden, da es verhältnissmässig schwerer als diese in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und dergleichen Lösungsmitteln löslich ist. Dampft man Mutterlaugen, welche keine Krystalle mehr abscheiden, zur Trockne ein, so wird ein schwach gelblich gefärbtes Produkt erhalten. Letzteres schmilzt bei ungefähr 100° (eine genauere Schmelzpunktbestimmung war nicht ausführbar, da Hr. Latschinoff niemals ein vollkommen einartiges Produkt in Händen gehabt hat; ein Theil desselben schmolz stets bei niedrigerer Temperatur, als der übrige). Die mit den bei zwei Darstellungen gewonnenen Präparaten ausgeführten Analysen gaben 76.71 und 76.12 pCt. C und 10.94, 11.14 pCt. H. Diese Zahlen entsprechen ziemlich gut der Zusammensetzung des Trioxycholesterins ($C_{25}H_{42}O_3$), welches 76.92 pCt. C und 10.76 pCt. H enthält. Ein anderer Theil des durch Bleizucker nichtfällbaren Produkts erhielt nach dem Kochen mit weingeistiger Kalilauge die Fähigkeit, sich vollkommen oder theilweise in wässerigen Alkalien aufzulösen, weshalb angenommen werden kann,

dass es aus zusammengesetzten Aethern des Cholesterins oder Trioxycholesterins und der Cholestensäuren bestand. —

Weit bessere Resultate wurden bei der Oxydation des Cholesterinacetats mit Kaliumpermanganat erhalten. Der in Aether lösliche Theil des Oxydationsprodukts enthielt hauptsächlich das Diacetin des Trioxycholesterins ($C_{29}H_{46}O_5$), dessen Entstehung durch folgende Formeln versinnlicht werden kann:

$$C_{25}H_{41}(C_2H_3O_2) + O_2 = C_{25}H_{41}O_2(C_2H_3O_2)$$
$$C_{25}H_{41}O_2(C_2H_3O_2) + C_2H_4O_2 = C_{25}H_{40}O.(C_2H_3O_2)_2 + H_2O.$$

Das Diacetin wird äusserst leicht von Eisessig, Weingeist, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton und dergleichen Lösungsmitteln aufgenommen; aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es nicht, sondern erstarrt nach ihrem Verflüchtigen in der Form eines durchsichtigen Lack's. Setzt man aber zu der fast verflüchtigten, essigsauren Lösung Wasser hinzu, so fällt ein weisses, hartes Pulver aus, an welchem einige, wenn auch äusserst undeutliche Merkmale krystallinischer Structur wahrnehmbar sind. Das Diacetin schmilzt bei 77°; die geschmolzene Substanz ist etwas gelblich gefärbt, sieht dem Colophonium sehr ähnlich und zersetzt sich, über 200° erhitzt, unter Ausstossung grosser Mengen Essigsäuredämpfe und Zurücklassung eines in Ammoniak unlöslichen Produkts. Die Zusammensetzung des Essigäthers wurde nicht nur durch Verbrennungsversuche, sondern auch durch quantitative Bestimmung der bei der Verseifung entstehenden Essigsäure nachgewiesen. Das Diacetin wird schon beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge zersetzt, um jedoch die Verseifung zu erschöpfen, ist es besser, das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100—120°, während einiger Stunden, anzustellen. Dampft man alsdann die alkoholische Lösung bis zur Trockne ein, so wird ein in Wasser fast ohne jegliche Trübung löslicher Rückstand erhalten. Aus einer solchen Lösung fällen Säuren Trioxycholesterin in der Form eines gelblichen Pulvers, welches in kochendem Wasser nicht schmilzt, aber zusammensintert, aus. Die neue Verbindung ist gut in Aether, Alkohol (die weingeistige Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt) und den anderen oben angeführten Lösungsmitteln, wie auch in Kalilauge löslich. Mit wässerigem Ammoniak bildet sie eine undurchsichtige Lösung (Emulsion), quillt in demselben auf. Das Verhalten des Trioxycholesterins zu den Alkalien erinnert an Phenol. Die Frage, ob die Verbindung ein ein-, zwei- oder dreiwerthiger Alkohol ist, konnte wegen Mangel an Material nicht gelöst werden. Aus diesem Grunde liess sich der Alkohol auch nicht vollkommen rein darstellen. Ausserdem vermuthet Hr. Latschinoff, dass beim Verseifen ein Theil des Trioxycholesterins unter dem Einflusse gleichzeitiger Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und des Kalis Oxydation erleidet.

Bei der Oxydation des Cholesterins mit durch Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure wird in unbedeutender Menge eine Verbindung erhalten, welche aus dem erkalteten Oxydationsgemisch in perlartigen, schwach grünlichgelb gefärbten Blättchen anschiesst. Die Krystalle lösen sich, aber sehr schwer, in Aether, Alkohol, Eisessig und scheiden sich in Blätterform beim Verdunsten oder Abkühlen der Lösungen aus. Sie stellen einen vollkommen neutralen Körper dar und sind weder in kohlensauren noch Aetzalkalien löslich. Beim Erhitzen verpuffen sie und zersetzen sich bei 180° ohne zu schmelzen. Beim Kochen, nicht nur mit weingeistiger, sondern auch wässeriger Kalilauge erleiden sie leicht eine Veränderung, wobei sie sich zuerst gelb färben und später vollständig auflösen. Aus einer solchen wässerigen, alkalischen Lösung fällen Säuren braune Flocken aus, welche beim Kochen mit Wasser zusammensintern, in Alkalien löslich sind und mit Ammoniak eine trübe Lösung (Emulsion) geben. In der von den Flocken getrennten Lösung wurde salpetrige Säure nachgewiesen; eine quantitative Bestimmung derselben war jedoch wegen Mangel an Material nicht ausführbar. Die mit den Krystallen angestellten Verbrennungsversuche lieferten Zahlen, welche auf die Formel $C_{25}H_{29}N_3O_6$ weisen. Erwägt man nun alles bisher Erwähnte, so wird wohl die Schlussfolgerung, die in Rede stehende Verbindung sei Trioxycholesterinsalpetrigsäureester, entstanden gemäss der Gleichung:

$$C_{25}H_{42}O_3 + 3NO_2H = C_{25}H_{39}N_3O_6 + 3H_2O,$$

als die wahrscheinlichste erscheinen. —

Hr. Goldstein theilt folgende Notizen mit:

1) Er hat beobachtet, dass die relative Ausbeute der isomeren Nitrophenole bei der Behandlung des Phenols mit Salpetersäure von der Temperatur abhängig ist; je niedriger die Temperatur der reagirenden Mischung (selbstverständlich bis zu einer gewissen Grenze) ist, um so mehr wird von dem nichtflüchtigen Isomeren und je höher, desto mehr von dem flüchtigen erhalten.

2) Hr. Goldstein leugnet die Entstehung von Blausäure und Ammoniak bei Behandlung einer wässerigen Phenollösung mit Salpetersäure, und darauf folgender Destillation des Gemisches, welche Fritsche (Bulletin de l'académie des sciences de St. Petersbourg III, 215) beobachtet haben will.

3) Beim Erhitzen des flüchtigen Nitrophenols mit concentrirter Salpetersäure hat Goldstein eine gelbliche, krystallinische Verbindung, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und deren wässerige Lösung intensiv gelb gefärbt ist, erhalten. Sie schmilzt bei 105°, hat einen bitteren Geschmack und bildet Salze. Die Untersuchung der fraglichen Verbindung ist noch im Gange.

4) Zur Darstellung grosser Mengen Dibromnitrophenols aus dem flüchtigen Nitrophenol in kurzer Zeit empfiehlt Hr. Goldstein fol-

gendes Verfahren. Man setze zu einer alkalischen Nitrophenollösung, ohne sie zu erwärmen, eine frisch bereitete wässerige Bromlösung hinzu. Sogleich nach dem Hinzusetzen trübt sich die Lösung. Wird von neu eingetragenem Bromwasser keine Trübung mehr hervorgerufen, so setze man von demselben noch etwas hinzu, stelle alsdann die Operation ein und filtrire das Gemisch. Auf dem Filter wird fast absolut reines Dibromnitrophenol, welches nach einmaligem Umkrystallisiren bei 117—117.5° schmilzt, erhalten.

---

508. W. Michler, aus Zürich.

Sitzung vom 3. Juni 1878.

Hr. Lunge bestätigt die Angaben W. v. Miller's (d. Ber. XI, 460) über die Anwendung des Witt'schen Tropaeolins 00 zum Titriren von Natriumcarbonat und zur Bestimmung der freien Säure in Aluminiumsulfat und dgl. Er hat ferner gefunden, dass nicht nur Natriumcarbonat, sondern auch Natriumsulfid (angewendet im krystallisirten Zustande) sich mit Salzsäure und dem Tropaeolin als Indicator glatt und genau in der Kälte titriren liess; so lange noch keine freie Salzsäure vorhanden war, blieb der gelbe Farbstoff durch den freien Schwefelwasserstoff auch bei längerem Stehen unverändert, beim geringsten Ueberschuss an Salzsäure ging die Farbe erst in Fuchsinroth, dann in orange über, verschwand aber nach einigen Secunden vollständig. Derselbe hat ausserdem eine grössere Anzahl von Azo-Farbstoffen in derselben Weise geprüft und gefunden, dass sie sämmtlich gegen freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff indifferent waren und ebenso scharfe Uebergänge beim geringsten Ueberschuss freier Mineralsäure und umgekehrt zeigen, wie das Tropaeolin 00; doch sind nur solche als Indicatoren empfehlenswerth, welche recht gute Farbencontraste geben; am schönsten zeigen solche das Poirier'sche Orangé III (Dimethylanilin - Diazobenzolsulfosäure), die Diazo-α-Naphtolsulfosäure und das Amidobenzol. Das Letztere muss in alkoholischer Lösung angewendet werden und zeichnet sich vor den übrigen probirten Azokörpern dadurch aus, dass auch bei vorherrschender Mineralsäure der Farbstoff durch H_2S nicht zerstört wird, ausgenommen in sehr concentrirten Lösungen.

Das Witt'sche Tropaeolin 000 eignet sich (worauf Hr. Conradin aus Landquart den Verfasser aufmerksam gemacht hat) zur Nachweisung *freien oder kohlensauren Alkalis*, da es den *umgekehrten* Farbenwechsel, wie das Tropaeolin 00 zeigt, nämlich in saurer Lösung, gelb, in alkalischer fuchsinroth ist. Die schwächeren Säuren, wie schweflige Säure, Oxalsäure u. s. w. zeigen weniger scharfe Farbenübergänge und Unregelmässigkeiten in der zuzusetzenden Menge

Mineralsäure ehe der Uebergang eintritt. Essigsäure verhält sich wie Kohlensäure den untersuchten Azokörpern gegenüber indifferent. Unterschwefligsaures Natron verhält sich gegen die Azofarbstoffe ganz wie die Salze starker Mineralsäuren, auch in concentrirten Lösungen führt der erste Tropfen Salzsäure die Farbenänderung herbei. Man kann also mit Hülfe dieser Indicatoren nicht nur calcinirte Soda und dgl. sondern selbst Rohsoda in der Kälte titriren, doch muss man bei sehr stark schwefelnatriumhaltiger Rohsoda in ziemlich verdünnter Lösung arbeiten und einen Farbstoff wie das Amidoazobenzol (Anilingelb) anwenden, welcher durch den freiwerdenden H_2S nicht sofort zerstört wird.

Hr. Lunge referirt ferner über Bildung von salpetriger Säure und hat bereits hierüber direkt berichtet.

Hr. W. Zorn berichtet in einer Zuschrift vom 15. Mai über die bisher von ihm erhaltenen Resultate seiner in diesen Berichten (Bd. XI, 1306) angekündigten Untersuchungen über die Einwirkung von Nitrosylsilber auf organische Halogenverbindungen und hat hierüber bereits direct berichtet.

Hr. Gräbe berichtet über die Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure, Hr. Lauterbach über eine neue Bildungsweise des Nitromethans, Hr. Richard Meyer in Chur über die Oxydation der Cuminsäure durch Kaliumpermanganat.

Die Herren Vortragenden haben ihre Vorträge bereits in diesen Berichten zum Abdruck gelangen lassen.

Sitzung vom 15. und 29. Juli 1878.

Hr. Barbieri berichtet über das Resultat einer von ihm in Bezug auf Darstellung von Eiweisssubstanzen gemachten Arbeit. Die bisher gebräuchlichste Methode zur Darstellung von Eiweisskörpern aus Pflanzensamen, war die von Ritthausen angegebene; in neuester Zeit hat Th. Weyl eine von den vorigen wesentlich verschiedene Methode publicirt. Der Vortragende stellte sich aus Kurbissamen, welche sehr reich an Eiweis sind, diesen Stoff nach beiden Methoden dar unter genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften. Die so gewonnenen Präparate wurden mehrfach analysirt und die erhaltenen Procentzahlen verglichen. In der Elementarzusammensetzung zeigten sich äusserst geringe Differenzen, so gering, dass diese in die Fehlergrenzen hineinfallen. Die Uebereinstimmung würde zur Darstellung von Eiweisspräparaten beide Methoden gleich empfehlen; hingegen glaubt Hr. Barbieri der Weyl'schen Methode deshalb einen Vorzug zu geben, als es nach derselben möglich ist, die eiweissartigen Sammelbestandtheile in Vitellin und Myosin zu trennen.

Ausführlicheres wird der Vortragende in Koble's Journal für praktische Chemie veröffentlichen.

Hr. Weith berichtet über Carbotriphenyltriamin, Hr. V. Meyer über Dampfdichtebestimmung von solchen Körpern, welche Quecksilber oder Woodsches Metall angreifen, Hr. W. Michler über aromatische Sulfone und Tetramethylharnstoff, Hr. Züblin über gemischte Azoverbindungen, Hr. Fischli über die Constitution des Brenzcatechins. Hr. Lunge über salpetrige Säure; Hr. Gräbe über Alizarinblau und Hr. Grete über Bestimmung der Salpetersäure.

Die Herren Vortragenden werden soweit dies bis jetzt noch nicht geschehen ist, direct berichten.

---

509. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

J. A. W. Wolters in Kalk. Verfahren der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch Erwärmen von wasserfreiem sauren schwefelsauren Natrium mit wasserfreiem schwefelsauren Magnesium. (D. P. No. 3110, v. 5. März 1878.) Durch Erhitzen von Glaubersalz mit Schwefelsäure wird wasserfreies saures schwefelsaures Natrium ($Na_2SO_4 + SO_3$) dargestellt, welches bei einer Temperatur, bei welcher dasselbe eben flüssig ist, auf das Magnesiumsulfat einwirkt. Es bildet sich die Doppelverbindung der beiden Salze und SO^3 wird frei, welches bei etwas erhöhter Temperatur abdestillirt. Die Doppelverbindung wird durch Krystallisation in die beiden Salze geschieden, welche wieder zur Fabrikation des Anhydrids dienen. Der Hauptwerth des Verfahrens liegt darin, dass das Schwefelsäureanhydrid bei so niedriger Temperatur frei wird, dass die Apparate aus allen möglichen in Betracht kommenden Materialien hergestellt sein können, und dass ausserdem eine sehr hohe Ausbeute erzielt wird.

Adolf Frank in Charlottenburg. Apparat zur continuirlichen Darstellung von Brom in Gefässen, durch welche sich der Chlorstrom in entgegengesetzter Richtung bewegt, wie die bromhaltige Lauge. (D. P. No. 2251, v. 20. September 1877.) Während bisher die Bromlaugen mit den chlorentwickelnden Stoffen in denselben Gefässen zusammengebracht wurden, wodurch das Verfahren ein intermittirendes wurde, indem diese Gefässe nach jeder Destillation von den (immer noch Brom enthaltenden) Rückständen entleert wurden, wendet der Erfinder terrassenförmig angeordnete Gefässe an, welche durch Röhren mit Hähnen unter einander verbunden sind, und in welchen die Bromlauge einem, in getrennten Generatoren entwickelten Strom von Chlorgas und Wasserdampf entgegenfliesst. Das in den untersten Gefässen in Folge des Ueberschusses an Chlor sich bildende Chlorbrom macht, wie das Chlor aus den Bromverbindungen, das Brom frei, so dass schliesslich nur Brom und Wasserdampf in die Condensationsvorrichtung gelangt. Sobald die Destillation im untersten Gefäss

vollendet ist, wird der Inhalt in ein Kochgefäss abgelassen, in welches nur Wasserdämpfe eintreten, um das noch gelöste Brom und Chlor in das aus dem nächsthöheren Gefässe mittlerweile wieder gefüllte unterste Destillationsgefäss zurückzuschicken. Auf diese Weise werden fast ganz chlorfreie Mutterlaugen erhalten.

Peter Spence in Manchester verarbeitet das Eisenoxydhydrat, welches zur Reinigung von Leuchtgas gedient hat, in höchst zweckmässiger Weise. (Engl. P. No. 4118, v. 5. November 1877.) Das benutzte Oxyd wird zunächst in geeigneten Reservoirs mit Wasser ausgewaschen, um etwa darin enthaltene Ammoniakverbindungen zu entfernen. Danach wird die Masse an der Luft wieder getrocknet. Sodann wird eine Menge Kalk gleich der Hälfte vom Gewicht des Oxyds gelöscht und das trockene Hydrat innig mit demselben vermischt. Die Mischung wird in eisernen Gefässen mit doppeltem Boden mit warmem Wasser (nicht über 70° C.) ausgelaugt. Aus der leicht angesäuerten Lösung wird mittelst Eisenchlorid Berliner Blau gefällt. Dies wird als solches gewonnen oder zur Darstellung von Blutlaugensalz benutzt. Nachdem das Eisenoxyd alles Ferrocyancalcium abgegeben hat, wird es in denselben Behältern mit Wasser zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine Lösung von Calciumpolysulfiden, aus welcher mittelst Salzsäure Schwefel gefällt wird. Das so extrahirte Eisenoxyd dient wiederum zur Reinigung von Leuchtgas.

Henry Bollman Condy in London. Behandlung thonerdehaltiger Mineralien, um das Eisen daraus zu entfernen. (Engl. P. No. 4618, v. 6. December 1877.) Diesen Zweck erreicht der Erfinder durch Reduction der in Alaunerde, Kaolin oder Thon enthaltenen schwer löslichen Eisenoxydsalze. Dadurch wird entweder bewirkt, dass die Eisenverbindungen in verdünnten Säuren oder die Thonerdeverbindungen in Wasser, löslich werden. Die Reduction wird ausgeführt durch Erhitzen des Minerals mit dem festen Sulfid eines Alkalis oder einer alkalischen Erde in einem geschlossenen Ofen, oder in feuchtem Zustande durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder einem Sulfid. Anstatt bei dem trockenen Verfahren Schwefelnatrium etc. anzuwenden, kann auch eine Mischung des betreffenden Sulfats mit Kohle genommen werden. Wenn das lösliche, aber trockene (Natrium-) Sulfid in genügender Menge angewendet wird, so entsteht Schwefeleisen und eine in Wasser lösliche Verbindung von Thonerde, Schwefel und Natrium, welche der Erfinder als Natriumsulfoaluminat bezeichnet. Aus der Lösung derselben wird durch Kohlensäure oder Essigsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung der betr. Alkalisalze, reine Thonerde gefällt. Auf 51 Th. Thonerde sind vom Schwefelnatrium 39 Th. anzuwenden, um Natriumsulfoaluminat mit 1 Atom Na, 78 Th., um das Salz mit 2 Atomen Na, und 117 Th., um das mit 3 Na zu bilden.

Um das Eisen löslich zu machen, ohne dass die genannte Thonerdeverbindung entsteht, wird das Mineral (Bauxit etc.) in Wasser angerührt mit Schwefelwasserstoff oder einem löslichen Sulfid behandelt. Das Eisenoxyd wird zu Oxydul und Sulfid reducirt. Durch darauf folgendes Digeriren der Masse mit verdünnter Salzsäure wird alles Eisen gelöst und kann durch Decantation und Auswaschen entfernt werden. Die Menge des anzuwendenden Sulfids richtet sich nach der Menge des vorhandenen Eisens.

L. H. E. Clair Anthony in Toulouse. Fabrikation von Gas. (Engl. P. No. 4134, v. 6. November 1877.) Das Gas wird durch Destillation von Knochen, Thier- und Fäcalstoffen in Retorten bei einer Temperatur von 300° bis 500° gewonnen. Das Gas passirt zunächst Kühler, um Ammoniakwasser und Theer abzuscheiden. Sobald kein Gas mehr sich entwickelt, wird Dampf auf die glühenden Kohlen geblasen, wobei Wasserstoff und Kohlenoxyd entstehen und zu Heizzwecken dienen, während das durch Destillation erhaltene Gas, seines Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen wegen, eine grosse Leuchtkraft besitzt. Als Nebenproducte werden erhalten Knochenkohle, Ammoniakwasser und Theer, verkohlte Thierstoffe mit Gehalt an Alkalien, alkalischen Erden, Phosphaten, Ammoniak, welche einen guten Dünger bilden.

James Denton Bong in London erzeugt Gas aus Abfallstoffen und Fäcalien, indem er dieselben mit 10 pCt. Colza- und Paraffinölen in der Weise mischt, dass aus einem getheilten Reservoir abwechselnd die Abfallstoffe und die Oele in einen Trichter treten, von dem aus die Mischung durch eine Röhre in die erste zum Glühen erhitzte Retorte geleitet wird. Das entstandene Gas passirt noch mehrere Retorten und wird durch Wasser und darauf durch Kalk gereinigt. (Engl. P. No. 4530, v. 30. November 1877.)

Matthew Hilton in Prestwich. Fabrikation von Leuchtgas. (Engl. P. No. 4576, v. 3. December 1877.) Das Verfahren ist möglichst automatisch und continuirlich. Vermittelst einfacher Rädervorrichtungen rotiren die Retorten. Die aus dem Ofen hervorragenden Enden der Retorten stehen durch Stopfbüchsen mit Asbestpackung mit zwei nicht rotirenden Behältern in Verbindung, von denen der vordere die Kohle aufnimmt, der an der Rückseite die Coks abgiebt. Aus dem letzteren führt eine nach oben gehende Röhre das Gas fort. Die zerkleinerte Kohle wird durch Mechanismen in ein trichterartiges Gefäss gebracht, welches oben hydraulischen Verschluss hat. Ausserdem befinden sich daran zwei Hähne, welche die Kohlezufuhr reguliren. Die Kohle gelangt aus dem Trichter in eine horizontale Röhre, in welcher sich eine archimedische Schraube dreht oder ein Kolben sich hin und her bewegt. Dadurch wird die Kohle in die etwas nach hinten geneigte rotirende Retorte geschoben. Am Ende derselben

angekommen, ist sie vollständig in Coks verwandelt. Vom Boden des festen Endbehälters geht abwärts ein mit Hähnen versehenes Rohr, welches die glühenden Coks in ein horizontales Rohr führt, in welchem dieselben durch eine Schraube ohne Ende auf den Feuerrost geschoben werden und so zur Destillation neuer Kohle dienen. Ein Ueberschuss von Coks gelangt durch eine weiter abwärts führende in Wasser tauchende Röhre in einen Sammelbehälter.

John Hammond in Lewis, Sussex, reinigt Leuchtgas (Engl. P. No. 3817, v. 15. October 1877), indem er Ammoniakgas und Dampf in die Hydraulik leitet. Jenes ist durch Destillation der rohen Ammoniakflüssigkeit mit Kalk gewonnen, also frei von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Nachdem das Ammoniak die Unreinigkeiten des Gases absorbirt hat, wird es in schwefelsaures Ammoniak umgewandelt.

Julius von Quaglio in Stockholm (Engl. P. No. 3980, v. 27. October 1877) benutzt zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff und anderen Schwefelverbindungen die „katalytische Wirkung" gewisser Metalle. Zu diesen rechnet er Platin in Form von zusammenhängendem Metall oder als Mohr, Iridium, Palladium, Ruthenium, Rhodium, ferner Nickel und Eisen in feinem Pulver. Auch Thonkugeln, die mit Platinchlorid oder Iridiumchlorid durchtränkt sind, können angewendet werden. Die Körper werden in Röhren gelegt, durch welche, unter Erwärmen, das Gas geleitet wird. Wenn die Metalle nicht mehr wirken, so werden sie in einem Luftstrom ausgeglüht. Die Wirkung dieser Metalle ist die, dass Wasserstoff sich mit dem Schwefel des Schwefelkohlenstoffs verbindet; der entstandene Schwefelwasserstoff wird dann nachher abgeschieden.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandter Farbstoffe und Ueberführung dieser Farbstoffe in Substitutionsderivate. (D. P. No. 2096 v. 16. December 1877.) Zur Darstellung der Sulfosäuren werden die Basen aus der Fabrikation des Fuchsins und Methylviolets benutzt, ferner die Substitutionsderivate, welche durch Eintritt von Alkoholradicalen in das Rosanilin, sowie durch Einwirkung des Benzylchlorids aus dem Methylviolet entstehen. Zur Sulfosäurebildung wird Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure verwendet.

1) Rosanilinsulfosäure wird folgendermaassen dargestellt. 10 kg Rosanilin, bei 110° getrocknet, werden in 40 kg rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, wobei die Temperatur nicht unter 120° sinken und nicht über 170° steigen darf. Die dickflüssige Masse muss sich leicht in Wasser lösen und mit Alkali eine klare Lösung geben. Das Recetionsproduct wird dann in Wasser eingetragen und mit Kalkmilch übersättigt. Das Kalksalz wird vom

Gyps abfiltrirt, durch Fällen mit Soda in das Natronsalz umgewandelt, und dieses wird zur Trockne verdampft. Da dieses hygroskopisch ist, so ist es besser, durch Zusatz von Salzsäure ein saures Natronsalz darzustellen. Statt reinen Rosanilins kann die rohe Fuchsinschmelze benutzt werden.

2) Zur Darstellung von Methylviolet-Sulfosäure werden 10 kg Methylviolet in 40 kg rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die Temperatur der Mischung wird auf 100—120° erhalten. Man setzt noch soviel Säure zu, bis die Umwandlung vollendet ist und verfährt wie vorhin. Ein Ueberschuss von Alkali beim Eindampfen ist zu vermeiden.

3) Durch Einwirkung der Alkoholhalogenverbindungen auf die Sulfosäuren oder ihre Salze erhält man Substitutionsproducte. Z. B. 10 kg Rosanilinsulfosaures Natrium werden mit 50 l Wasser, 50 l Alkohol, 750 g Natronlauge von 1.38 Vol.-Gew. unter Zusatz von 1.3 kg Jodäthyl in einem kupfernen Gefäss mit Rücklaufkühler erhitzt, bis eine violetrothe Färbung eingetreten ist. Hierauf werden wiederum 750 g Natronlauge und 1.3 kg Jodäthyl zugegeben u. s. w., bis im ganzen 4.5 kg. Natronlauge und 7.8 kg. Jodäthyl verbraucht sind. Der Inhalt des Gefässes wird darauf mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure versetzt. Nach 12stündiger Ruhe lässt sich aus der entfärbten Flüssigkeit das Jod als Kupferjodür wiedergewinnen. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach Entfernung der schwefligen Säure durch Soda von dem überschüssigen Kupfersalz befreit und nach dem Ansäuern zur Trockne verdampft.

Die grosse Wichtigkeit dieser sauern Farbstoffe beruht darin, dass dieselben die Anwendung saurer Mordants gestatten und eine fast unbegrenzte Reihe von Mischfarben mit Farbstoffen sauren Charakters erzeugen können.

Ed. Willm, G. Bouchardat und Ch. Girard in Paris. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf die sogenannten Phtaleïne. (D. P. No. 2618, v. 4. August 1877.) Wie Baeyer schon durch Einwirkung von Brom auf Fluoresceïn Farbstoffe erhalten hat, so benutzen die Erf. Chlor, oder unterchlorigsaure Salze, um dieselben auf Phtaleïne, überhaupt auf die Reactionsproducte zweibasischer Säuren auf Phenole und Diphenole einwirken zu lassen.

Sie nehmen z. B. 1 kg Fluoresceïn, lösen es in 10 l kaltem Wasser mit einem geringen Ueberschuss von kaustischem Natron und lassen alsdann die Lösung des Chlornatrons oder Chlorkalkes zufliessen. Diese Lösung soll 1.7 kg Chlor enthalten; sie wird nach der Gay-Lussac'schen Methode titrirt. Die Lösung wird mit einem kleinen

Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es wird hierbei Kohlensäure entwickelt und die Mischung riecht nach Chloroform. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Er ist dann rein genug, um direct angewendet zu werden.

Dieser Körper ist ein gechlorter Farbstoff, den die Erf. Aureosin nennen. Er ist unlöslich im Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien; die concentrirte Lösung ist braun, etwas verdünnt erscheint sie oberflächlich grün, sehr verdünnt scheint sie rosenroth, im durchfallenden Licht mit einem gelblich-grünen Dichroïsmus.

Aureosin färbt Seide und Wolle ohne Beize mit den nämlichen Farbenerscheinungen. Zum Färben wird der Körper zuerst in ein alkalisches Salz verwandelt, das im Wasser löslich ist. Die Lösung wird sehr schwach angesäuert und die Flotte ist dann für die Färbung bereit.

Wird Aureosin mittelst verdünnter Salpetersäure oder besser, mit Kalisalpeter und Eisessig nitrirt, so entsteht ein prachtvoller rother Farbstoff, das Rubeosin. Er bleibt zum grössten Theil in der Essigsäure aufgelöst, wird aber vollständig durch Wasser daraus niedergeschlagen. Man braucht dann nur zu filtriren, den Körper mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen.

Zum Färben wird 1 Theil davon in einer Lösung von $\frac{3}{4}$ Theilen kohlensaures Natron in 100 Theilen Wasser aufgelöst; die Lösung wird schwach angesäuert, dann erwärmt und ist zum Färben geeignet.

Josef Nowak's Söhne und Karl Benda in Lhotka und Smichow bei Prag. Verfahren zur Herstellung des Morins und des Cotinins für die Zwecke der Färberei. (D. P. No. 2552, v. 14. October 1877.) 200 kg des geraspelten Holzes, Gelbholz (*Morus tinctoria*), Fisetholz (*Rhus cotinus*) werden mit einer Lösung von 4.5 kg krystallisirter Soda in 500 l Wasser ausgekocht und die erhaltene Brühe in Abdampfschalen bis auf 1.0411 spec. Gew. eingedampft. Bei dieser Concentration wird die anfangs klare Brühe trübe und schlägt beim Erkalten den Farbstoff nieder, der dann durch einfache Filtration von der kalten Flüssigkeit getrennt wird.

Die zurückgebliebene Lösung wird wiederholt mit Soda behandelt.

Die so hergestellten Farbstoffe des Gelbholzes und des Fisetholzes zeigen eine 60 mal grössere Färbekraft als die betreffenden Hölzer.

Sie sind im wesentlichen die reinen Farbstoffe des Gelbholzes und Fisetholzes (das Morin enthält noch die Morin-Gerbsäure), und unterscheiden sich dadurch hauptsächlich von den sonst fabricirten Farbstoff-Extracten oder Lacken, welche immer noch Extractivstoffe der Hölzer, Harz und andere Substanzen enthalten.

Als Antikesselsteinmittel ist L. Thuillard und Froideville und Henry Taponier in Paris eine Mischung von Kartoffelstärke und Aetznatron (Engl. P. No. 4638, v. 7. December 1877), Abraham Joy in Kingswood (Engl. P. No. 4717, v. 12. December 1877) eine Mischung von Melasse (4 Th.), Kalkwasser (14 Th.) und Aetznatron (70 Th.) patentirt worden.

L. Riessmüller und H. Wiesinger in Göttingen. Verfahren zur Zerlegung von Lumpen und Haaren in ein stickstoffreiches Düngmittel, und in Cellulosemasse für die Papierfabrikation. (D. P. No. 2268, v. 24. Februar 1878.) Das Verfahren besteht in der Behandlung der genannten Stoffe mit verdünnter Kalkmilch (4 kg CaO auf 300 kg Wasser). In dieser Flüssigkeit werden 50 kg Masse etwa 1 Stunde lang gekocht. Nach dem Pressen in Darren lässt sich durch mechanische Mittel die stickstoffhaltige Substanz in Form eines feinen Pulvers leicht von der Cellulose, die ihre Form beibehält, abscheiden.

Ein antiseptisches Mittel, das zum Conserviren von Holz, zum Vernichten von Ungeziefer und vielen andern Zwecken dienen soll, stellt John Jeyes in Plaistow her, indem er 100 Pfd. Kreosot oder Naphtalin, oder einer Mischung von beiden Stoffen und 100 Pfd. Harz zusammenschmilzt und 5 Gallons Natriumhydratlösung von 30° B. dazu setzt. (Engl. P. No. 4636, v. 7. December 1877.)

Oskar Finn Boomer und Henry Rice Randall in Brooklyn. Verbesserungen in der Herstellung von Malzextract. (D. P. No. 2459.) Das fein gemahlene Getreide wird mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Kali erwärmt, um darin enthaltene Fettsäuren zu entfernen. Dann wird Malz zugesetzt und das Extract durch Auspressen gewonnen.

R. Mattern in Brandis bei Leipzig. Verfahren zur Herstellung eines bierähnlichen Getränks aus getrockneten und gerösteten Runkelrüben. (D. P. No. 2634, v. 1. Januar 1878.) Die Rüben werden in Scheiben geschnitten, getrocknet und geröstet, und zwar nur so stark, dass der Zuckergehalt nicht verändert wird. Sodann werden sie mit Wasser zwei Stunden lang gekocht. Auf je 1 kg geröstete Rüben nimmt man 25 g Hopfen, welcher ebenfalls im Wasser gekocht und dann dem ersteren zugesetzt wird. Man wendet so viel Wasser an, dass man schliesslich 16 l Bier erhält. Das Product lässt man bis auf 20° C. abkühlen und setzt 20 g Presshefe hinzu, rührt gut um, füllt das Ganze in Flaschen und lässt es bei 15° ungefähr sieben bis acht Stunden lang gähren, worauf man die Flaschen verkorkt. Nach drei Wochen ist das Bier trinkbar.

Berichtigungen.

Heft 14, Seite 1759, Zeile 24 v. o. lies: „noch nicht“ statt „noch“.
- - 1761, - 20 v. o. lies: „N“ statt „C“.
- - 1761, - 29 v. o. lies als Unterschrift „B.“

Generalversammlung.

Zu der am Donnerstag, den 19. December, Abends 8 Uhr, im grossen Hörsaale des chemischen Universitätslaboratoriums stattfindenden ordentlichen Generalversammlung ladet ergebenst ein

A. W. Hofmann,
z. Z. Vorsitzender in Berlin.

Tagesordnung:

1) Neuwahl des Vorstandes,
2) Rechnungslegung von Seiten des Schatzmeisters.

Nächste Sitzung: Montag, 11. November
in der Aula der königl. Gewerbeakademie, Klosterstrasse 36.

Vom 25. November ab finden die Sitzungen in der neuen Bergakademie, Invalidenstrasse 45, statt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 11. November 1878.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr C. Liebermann heisst den Vorsitzenden, welcher zum ersten Male nach seiner Krankheit an den Sitzungen wieder theilnimmt, im Schoosse der Gesellschaft willkommen.

Der Vorsitzende dankt für den ihm bereiteten freundlichen Empfang, und betont in seiner Erwiderung zugleich, wie sehr er in den verflossenen Monaten den von der Gesellschaft dargebotenen Umgang mit einem weiteren Kreise von Fachgenossen entbehrt habe.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Hamann Krey, Werkmeister der Fabrik Webau bei Weissenfels;

Emil Riebeck, stud. chem. in Leipzig, Lindenstr. 9;

Jul. Wagner, stud. chem. in Leipzig, Brüderstr. 12;

Alois Zink, Joseph Fischer, } Chemiker der österr. Alizarin-Fabriksgesellsch. Königsberg b. Eger [Böhmen];

Dr. A. Rüdiger, Apotheker, Homburg v. d. Höh;

Fritz Hösch, Fabrikant in Barmen;

Dr. A. v. Hasselt, Lehrer d. höh. Bürgerschule zu Assen [Holland];

Freiherr Dr. med. A. v. Longo-Liebenstein in Klagenfurt;

Dr. Herm. Claassen in Tiegenhof (Westpreussen);

H. B. Rooseboom, Assist. am chem. Laborat. d. Univ. zu Leiden;

Dr. phil. Max Schäfer, Berlin, Rosenthalerstr. 63, III;

R. T. Plimpton, stud. chem. in Bonn, Weberstr. 100;

J. Rosicki, Chem. Laborat. der Cantonschule in Chur;

S. Moulton Babcock in Göttingen, Univ.-Laborat.;

Chas. Lüdeking bei Frau Kunis in Freiberg, Nonnengasse 99, II;

Robert Schwennicke, Leipzig, Salzgasse 6, III;

Herm. Zscheye, Leipzig, Georgenstr. 30, II.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Leonard Dobbin,
August Emmert,
Max Guthzeit,
George H. Morris,
Otto Nauen,
Thomas Purdie,
Joh. Frdr. Reingruber,
Theod. Schlossmann,
Hans Thürach,
} Univ.-Laborat. in Würzburg
Ferdin. v. Hertlein, Besitzer der Adlerapotheke in Würzburg
} (durch J. Wislicenus und L. Medicus);

Alfred Parrisius, Berlin, S.W., Zimmerstr. 92/93
Rudolf Allert, Berlin, N.W., Georgenstr. 34/36
John A. Myers, Berlin, Oranienstr. 108, Hof links, III
Herbert A. Bayne Halifax, Canada
} (durch E. Baumann und F. Tiemann);

Werner Hemp,
C. Kappeler,
} Chem. Institut in Strassburg i. E. (durch R. Fittig und G. Schultz);

Wilh. Schaumann, stud. chem., Rostock (durch O. Jacobsen und Chr. Brunnengräber);

M. Alsberg, Dr. phil., New-York, Johnstr. 43 (durch A. Behr und Elwyn Waller);

Jul. Zimmermann, Berlin, Louisenstr. 22 (durch S. Gabriel und F. Tiemann);

F. G. Waller,
A. L. de Sturler,
} Chem. Laborat. d. polyt. Schule in Delft (durch A. Oudemans u. H. Köhler);

Dr. Harvey W. Wiley, Prof. d. Chemie am Agriculturae College of Indiana [Lafayette Indiana],
Albert C. Hale,
} Berlin, N.W. Georgenstr. 34/36 (durch E. A. Hallock u. E. Sell);

Konigel-Weisberg, Chemiker auf der Gilbacher Actien-Zuckerfabrik in Wevelinghofen [Rheinprovinz] (durch K. Kraut und F. Tiemann);

Dr. Georg Baumert, Assist. am chem. techn. Laborat. in Karlsruhe [Polytechnicum] (durch C. Liebermann und G. Krämer).

Siegmund Levy, stud. chem., Berlin, Breitestr. 1 (durch J. Philipp und G. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Wichelhaus. Bericht über die Arbeiten der Versuchsanstalt des Deutschen Reiches für Zuckerraffination. (Vom Verf.)
K. Seubert. Ueber das Atomgewicht des Iridiums. Inaug.-Dissert. Tübingen 1878. (Vom Verf.)
Friedr. C. G. Müller. Untersuchungen über den deutschen Bessemerprocess. (Sep.-Abdr.)
F. W. Clarke. Laboratory Notes from the University of Cincinnati. (Sep.-Abdr.)
Donato Tommasi. Riduzione del cloralio.
— — Azione dei raggi solari sui composti aloidi d'argento.
— — Sull' azione della così detta forza catalitica spiegata secondo la teoria termodinamica.
— — Riduzione del cloruro di argento e del cloruro ferrico.
— — Riduzione dei clorati in cloruri senza l'intervento del preteso stato nascente dell' Idrogeno.
Oudemans. Recherches sur la Quinamine.

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

Vorstands-Sitzung vom 10. November 1878.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, E. Schering, F. Tiemann und H. Wichelhaus.

1) Der Vorsitzende theilt mit, dass er die diesjährige ordentliche General-Versammlung auf Donnerstag den 19. December im grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums anberaumt habe und sagt, er hoffe damit im Sinne des Vorstandes gehandelt zu haben.

2) Die aus den Herren E. Schering, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende, in der letzten Vorstands-Sitzung zur Vereinbarung eines geeigneten Contractes mit den Herren R. Friedländer & Sohn bestellte Commission legt zwei Vertragsentwürfe vor, durch welche die Beziehungen des Vorstandes und der Redaction zu der Buchhandlung der genannten Herren geregelt werden sollen. Beide Verträge werden genehmigt, und der Vorsitzende sowie der Redacteur werden beauftragt, dieselben im Namen des Vorstandes zu vollziehen.

3) Dem Redacteur wird für den Rest des Jahres eine additionelle Summe von 100 M. zur Verfügung gestellt, um denselben in den Stand zu setzen, häufiger Correcturen lesen zu lassen und dadurch Druckfehler in den Berichten möglichst zu vermeiden.

4) Das Bureau wird beauftragt, an Herrn Professor R. Böttger in Frankfurt a. M., welcher während der Ferien sein fünfzigjähriges Lehrerjubiläum gefeiert hat, noch nachträglich eine Glückwunschadresse abzusenden.

5) Der Redacteur verliest ein Schreiben des Herrn A. Henninger in Paris, in welchem derselbe mittheilt, dass er zu seinem Bedauern

durch überhäufte Berufsgeschäfte verhindert sei, weiter als Correspondent der Berichte zu fungiren.

Das Secretariat erhält den Auftrag, Herrn Henninger in einem Schreiben für die der Gesellschaft geleisteten Dienste zu danken, sowie bei Herrn A. Kopp, welcher als Nachfolger des Herrn Henninger vorgeschlagen wird, anzufragen, ob er bereit sei, die französische Correspondenz zu übernehmen und die in letzterer Zeit entstandene Lücke durch einen Bericht über die wichtigeren, im Jahre 1878 in Frankreich ausgeführten chemischen Arbeiten auszufüllen.

6) Der Bibliothekar wird ermächtigt, die in der Bibliothek vorhandenen Doubletten gegen fehlende Jahrgänge der von der Gesellschaft bezogenen Zeitschriften auszutauschen.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

510. E. Mulder u. G. J. W. Bremer: Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Aethylen.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Kohlenwasserstoffe ist, so weit es uns bekannt ist, bis heute noch nicht untersucht worden.

Das Folgende kann als ein Ausgangspunkt für eine Reihe Untersuchungen betrachtet werden, welche in dieser Hinsicht angestellt werden können.

Weil Aethylen bequem in grossen Quantitäten erhalten werden kann, wurde hiermit gearbeitet. Das Aethylen wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Alkohol mit Schwefelsäure und gleichfalls (zur Controle für die Reinheit) durch Einwirkung von Zink auf eine Mischung von reinem Aethylenbromid und Alkohol bereitet.

Aus einem Gasbehälter, der mit Aethylen gefüllt ist, kann man natürlich einen regelmässigen Gasstrom erlangen, nicht so bequem gelingt das beim Unterchlorigsäureanhydride. Wir haben jedoch auf folgende Art einen ziemlich regelmässigen Strom dieses Gases erlangt.

Eine mit Pyrolusitstücken gefüllte Flasche wurde im Wasserbade erhitzt, und mittelst eines Hebers starke Salzsäure, deren Zufuhr durch einen Glashahn geregelt wurde, zugetröpfelt. Das gereinigte Chlor wurde durch drei weite Glasröhren von je ½ Liter Capacität geführt, welche mit einem Gemenge gleicher Gewichtstheile Glas und Queck-

ilberoxyd gefüllt waren. Dieses Oxyd war in einem geschlossenen eisernen Gefässe in einem Sandbade auf offenem Feuer einige Zeit auf ungefähr 340° erhitzt worden.

Trockenes Aethylen und ein Ueberschuss von Unterchlorigsäureanhydrid wurden in den unteren Theil eines aufrecht stehenden Verbrennungsrohres geführt. Das Rohr wurde mit Wasser abgekühlt und um möglichen Nebenreactionen vorzubeugen grösstentheils vor dem Lichte geschützt.

Es entstand eine Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation hauptsächlich bei 180—210° und theilweise unter 100° überging. Das letztere Produkt scheint zum grössten Theile aus Aethylenchlorid zu bestehen.

Die Destillationsprodukte 180—210°, aus verschiedenen Präparaten des Rohmateriales gewonnen, gaben bei der Analyse folgende Resultate auf 100 Gewichtstheile:

	I	II	III	IV	V a	V b
C	28.6	27.8	27.3	28.0	27.7	27.8
H	4.1	3.9	4.1	3.9	4.0	3.9
Cl	46.1	—	—	—	46.2	—

I ist ein bei 180—210° übergegangenes Destillat. II das vorige fractionirt bei 190—195°. III aus I durch fractionirte Destillation bei 195—198° erhalten. IV ein bei 180—200° übergegangenes Destillat aus einem Präparate, das mittelst aus Bromäthylen dargestellten Aethylens erhalten ist. V auf dieselbe Art bereitet wie IV, jedoch wurde trockene Kohlensäure durch das Produkt geführt, um, so weit es möglich, anwesende Chlorwasserstoffsäure zu entfernen.

Die Dampfdichte wurde nach der Gay-Lussac-Hofmann'schen Methode mittelst Anilindampf bestimmt; sie betrug 73.8.

Aus diesen Ergebnissen und der Synthese gemäss war die wahrscheinlichste Formel dieses Körpers $C_4H_6Cl_2O_2$, welche verlangt:

C	30.5
H	3.8
Cl	45.2.

Dampfdichte 78.5.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck schien Zersetzung stattzufinden. Um dieser so viel wie möglich vorzubeugen, wurde die Substanz nun in vacuo fractionirt. Bis 145° war alles übergegangen, und konnte das Auftreten von freier Chlorwasserstoffsäure nicht verhindert werden. Eine Analyse des bei 140—145° übergegangenen Produktes gab die folgende Zusammensetzung:

C	29.7
H	4.2
Cl	46.2,

welche Zahlen schon ziemlich der Formel $C_4H_6Cl_2O_2$ entsprechen.

Um die Structur des Körpers kennen zu lernen, wurde er in der Hitze mit Silberoxyd zersetzt, wobei sich ein Silberspiegel bildete. Aus dem Filtrate krystallisirte ein Silbersalz, dessen Zusammensetzung war:

		$CH_2Cl\cdots CO\cdots OAg$ verlangt:
Cl	17 pCt.	17.6
Ag	53.1 -	53.6.

Das Silbersalz zeigte dasselbe Verhalten wie monochloressigsaures Silber; beide Salze zersetzen sich bei ungefähr 138°.

Eine andere Menge Substanz (welche in Wasser unlöslich ist) wurde durch Erhitzung mit Wasser am Rückflusskühler zersetzt, wobei in Wasser lösliche Produkte entstanden. Die Masse wurde unter Erwärmen mit Silbercarbonat neutralisirt und filtrirt. Aus dem Filtrate setzte sich das obige Silbersalz ab, wie sich überdies aus folgender Bestimmung ergiebt:

		$CH_2Cl\cdots CO\cdots OAg$ verlangt:
Ag	53.8	53.6
C	12.0	11.9
H	1.6	1.0

Auch die Zersetzungstemperatur war dieselbe wie die des monochloressigsauren Silbers.

Eine neue Menge des Körpers wurde mit Wasser verseift, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung grösstentheils eingedampft und alsdann in den Exsiccator gestellt. Die Analyse ergab:

		$CH_2Cl\cdots CH_2OH$ verlangt:
C	30.4	29.8
H	6.2	6.2.

Der Siedepunkt wurde in Uebereinstimmung mit dem des Monochlorhydrins zu 130° gefunden.

Aus den erhaltenen Resultaten kann gefolgert werden, dass bei Einwirkung eines Ueberschusses von Unterchlorigsäureanhydrid auf Aethylen sich ein Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_4H_6Cl_2O_2$ bildet, dessen Structur ist:

$$\begin{array}{ccc} CO & \cdots O \cdots & CH_2 \\ \vdots & & \vdots \\ CH_2Cl & & CH_2Cl \end{array}$$

Bei der Verseifung mit Wasser wurde er folgender Gleichung entsprechend zersetzt:

$$\begin{array}{ccc} CO & \cdots O \cdots & CH_2 \\ \vdots & & \vdots \\ CH_2Cl & & CH_2Cl \end{array} + H_2O = CH_2Cl\cdots CO\cdots OH + CH_2Cl\cdots CH_2OH.$$

Die Entstehung des monochloressigsauren Monochlorätlyls kann auf folgende Weise erklärt werden:

$$\text{a.}\quad \begin{array}{c} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl \end{array}\!\!>O = \begin{array}{ccc} CH_2 & \cdots O \cdots & CH_2 \\ \vdots & & \vdots \\ CH_2Cl & & CH_2Cl \end{array}$$

(Dichloräther)

b. $$\begin{array}{l} CH_2\text{---}O\text{---}CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH_2Cl \quad CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} Cl \\ \quad\ \ O \\ Cl \end{array} = \begin{array}{l} CO\text{---}O\text{---}CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH_2Cl \quad CH_2Cl \end{array} + 2\,HCl.$$

Die Salzsäure kann mit Cl_2O Chlor bilden, das mit Aethylen sich zu Aethylenchlorid verbindet.

Bei der Einwirkung von Cl_2O auf C_2H_4 scheinen keine Produkte gebildet zu werden, die durch die Reaction von einem Molekül Anhydrid auf ein Mol. Aethylen entstehen. Die Frage nach der Entstehung dieser Produkte war der Zweck dieser Arbeit, und kann die Reaction von Unterchlorigsäureanhydrid auf andere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, nicht unbedeutende Thatsachen zu Tage fördern.

Utrecht, 26. Juli 1878.

---

511. Arthur Lehmann: Untersuchungen über die Constitution des Ultramarins[1]).

(Eingesandt vom Verfasser.)

Der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen war ein grünes Ultramarin und ein blaues kieselarmes Ultramarin, E_{III}, aus der Fabrik Marienberg, welche Herr Reinhold Hoffmann dem Verfasser gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Beide unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von den bei den Untersuchungen Reinh. Hoffmann's (Amtl. Ber. über d. Wiener Weltausstellung, Chem. Industrie, S. 678) und Jul. Philipp's (Ann. d. Chem., Bd. 184, S. 132) benutzten und analysirten kieselarmen Ultramarinen.

Mit dem untersuchten Blau E_{III} stimmt wohl am meisten das unter Nr. 8 von Reinh. Hoffmann als reinstes Blau der Fabrikation analysirte Ultramarin überein:

100 Th. wasserfreies Blau enthalten

	R. Hoffmann.	Lehmann.	
S	8.27	8.4	8.2
SiO_2 + Thonrückstand	40.42	39.2	39.3

Bei der Berechnung der Analysen hat der Verfasser folgenden Weg consequent beachtet.

Der Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweicht ($S\alpha$), wurde mit der entsprechenden Menge Natrium zu Schwefelnatrium zusammengestellt.

Der Schwefel, welcher bei jener Zersetzung in Säuren des Schwefels auftritt ($S\gamma$), wurde mit der entsprechenden Menge Natrium als Na_2SO_4 berechnet.

---

[1]) Abdruck aus dem Bericht der Provinzialgewerbeschule zu Iserlohn für das Schuljahr 1877/8.

Die noch übrig bleibende Natriummenge wurde als Na_2O hingestellt.

Den bei der Zersetzung durch Salzsäure sich abscheidenden freien Schwefel ($S\beta$) nennt der Verfasser additionellen Schwefel und berechnet ihn als S.

Dann lassen sich weisses, grünes und blaues Ultramarin durch folgende allgemeine Formel darstellen:

$$mNa_2S,\ nNa_2O,\ oS\ (pNa_2SO_4),\ qAl_2O_3,\ rSiO_2.$$

Die Menge Na_2SO_4 ist im Weiss und Grün nach R. Hoffmann gering. Auch im Blau betrachtet sie der Verfasser aus später zu entwickelnden Gründen als eine Verunreinigung.

Das Verhältniss q : r weicht im Weiss, Grün und Blau nicht wesentlich von 1 : 2 ab. Ebenso ist die Formel des bei der Fabrikation von kieselarmem Ultramarin verwendeten Thones $Al_2O_3 + 2SiO_2$. Der Verfasser wird nun im ersten Theil seiner Arbeit zeigen, dass sich das untersuchte grüne und blaue Ultramarin mit Leichtigkeit in eine Verbindung $Al_2O_3 + 2SiO_2$ und in eine Verbindung von Na, O und S spalten lässt.

Ein Blick auf die Analysen von R. Hoffmann genügt, um zu zeigen, dass im Weiss m:o = 2:1, im Grün No. 4 aber m:o = 1:1 ist. Was nun das Blau anbetrifft, so wird der Verfasser im zweiten Theile seiner Arbeit ein Blau kennen lehren, in dem m : o = $\frac{1}{6}$:1 ist. Er betrachtet als das „Endprodukt Blau" ein solches, in dem m = Null ist.

Diese Voraussetzungen zugegen erhält man folgende Formeln:

Weiss : $2o\ Na_2S,\ nNa_2O,\ oS + q\ (Al_2O_3,\ 2SiO_2)$
Grün : $o\ Na_2S,\ n'Na_2O,\ oS + q'\ (Al_2O_3,\ 2SiO_2)$
Blau : — $n''Na_2O,\ oS + q''(Al_2O_3,\ 2SiO_2)$.

Es stehen nun in dem untersuchten Blau E_{III} die Zahlen n":o:q" nahezu im Verhältniss 4 : 2 : 3.

			R. Hoffmann.	
$4Na_2O$	248	25.3	22.7	23.7[1])
$2S$	64	6.5	$S\alpha + S\beta$	6.1
$3Al_2O_3$	309	31.5	29.9	31.7
$6SiO_2$	360	36.7	37.5	38.5
	981	100.00		

Das „Endprodukt Blau" würde also folgende Formel haben:

$$2\left.\begin{matrix}Na_2O\\Na_2O\end{matrix}\right\}S + 3Al_2Si_2O_7.$$

Analog betrachtet der Verfasser

Weiss als $2\left.\begin{matrix}Na_2S\\Na_2S\end{matrix}\right\}S + 3Al_2Si_2O_7$ und

[1]) Hier sind noch 2—4 pCt. Na_2O für Na_2SO_4 abzurechnen.

Grün als $2\begin{matrix}Na_2S\\Na_2O\end{matrix}\Big\}S + 3Al_2Si_2O_7$.

Diese beiden Formeln sind hypothetisch. Das Weiss und Grün der Technik enthält einen Ueberschuss an Na_2O und $Al_2Si_2O_7$. Derselbe ist nach der Ansicht des Verfassers zwar als eine Verunreinigung von Weiss und Grün zu betrachten, aber für die Ueberführung beider in Blau wichtig.

		Berechnet auf 8.3 Th. Schwefel	R. Hoffmann
$2Na_2S$	156	10.11	10.11
$2Na_2O$	124	8.3	15.44
$2S$	64	4.15	4.15
$3Al_2O_3$	309	20.0	29.01
$6SiO_2$	360	23.3	37.40
	1013	65.86	96.11

Der Verfasser stellt nämlich den Uebergang von Grün in Blau durch folgende Gleichung dar:

$$[2Na_4OS_2 + 3Al_2Si_2O_7] + 4Na_2O + 2O + 3Al_2Si_2O_7 = 2\,[2Na_4O_2S + 3Al_2Si_2O_7].$$

Mit der Zurückführung von Blau in Grün, die eine Reductionserscheinung sein würde, beschäftigt sich der Verfasser im dritten Theil seiner Arbeit.

I. Verhalten von Blau und Grün gegen verdünnte Salzsäure.

Wenn man eine Substanz, welche wie das Ultramarin physikalisch homogen, unschmelzbar, nicht flüchtig und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, auf chemische Homogenität prüfen will, so bleibt nur ein Weg übrig: die partielle Zersetzung.[1])

Der Verfasser suspendirte 15 g blaues Ultramarin in ca. 200 ccm Wasser, vertrieb die Luft aus dem Wasser und dem Kolben, in welchem sich das Wasser befand, durch Auskochen und schnelles Zustöpseln mit einem durchbohrten Kork, liess nach dem Erkalten durch die Durchbohrung 2.5 g Salzsäure von 1.132 specif. Gew. [also 0.6625 g HCl] mit Wasser verdünnt ansaugen und destillirte nach 24 Stunden einen Theil ab. Zur Absorption des entweichenden Schwefelwasserstoffs waren 2 mit Bromwasser und etwas Brom gefüllte Gefässe vorgelegt. Dieses Bromwasser wurde etwas erwärmt. Es wurde nie in dem Bromwasser eine Abscheidung von Schwefel bemerkt, es wurde vielmehr sämmtlicher Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydirt, so dass nach Verjagen von überschüssigem Brom der Schwefel sofort als $BaSO_4$ bestimmt werden konnte.

[1]) Für die partielle Zersetzung wurde ein Kolben von 500 ccm Inhalt, für die totale Zersetzung (II.) ein Kolben von 100—150 ccm Inhalt verwendet.

Nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs wurde der Inhalt des Kolbens filtrirt, im oxydirten Filtrat wurde der Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt, und im wohl getrockneten Rückstand der Schwefel durch CS_2 ausgezogen und direct gewogen.

Ebenso wurde mit grünem Ultramarin verfahren, nur dass hier der als Schwefelsäure frei werdende Schwefel nicht bestimmt zu werden brauchte.

Bei beiden Ultramarinen ergab sich das merkwürdige Resultat, dass 1) keine Thonerde in Lösung gegangen war, 2) concentrirte Sodalösung auch bei langem Kochen aus dem Rückstand nur sehr wenig Kieselsäure auszog. Die numerischen Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	blaues Ultramarin			grünes Ultramarin
	I	II	III [1])	
HCl	0.6625	0.6625	0.6625	0.6625
Na	0.466	—	—	0.488
$S\alpha$ (H_2S) . . .	—	0.0384	0.0297	0.0783
$S\gamma$ (H_2SO_4) . .	—	0.0243	0.0200	=
$S\alpha + S\gamma$	0.0700	(0.0627)	(0.0497)	(0.0783)
$S\beta$ (S)	0.1800	0.1475	0.1750	0.0950
$S\alpha + S\beta + S\gamma$ . .	(0.2500)	(0.2102)	(0.2247)	(0.1733)
SiO_2	=	=	=	0.0605 [2])

Die vorstehenden Zahlen ergeben, 1) dass die in Lösung gegangene Natriummenge der angewendeten Salzsäuremenge äquivalent ist, 2) dass beim Blau die erhaltenen Zersetzungsprodukte fast in demselben Verhältnisse stehen wie in der ursprünglichen Substanz, 3) dass beim Grün mehr Na_2O ausgezogen wird, als der ursprünglichen Substanz nach dem ausgezogenen Schwefel entsprechen würde.

Im Verfolg der angewendeten Methode zeigte es sich, dass verdünnte Salzsäure das Ultramarin glatt in eine Verbindung von Natrium, Schwefel und Sauerstoff und in ein Silicat von der Zusammensetzung des Thons (aber von dem Verhalten des Nakrits vgl. Naumann, Mineralogie) spaltet.

Versuch 1. Unter Kochen von 4 g E_{III} in 150 ccm Wasser wurden allmälig 30 ccm einer Salzsäure, welche im ccm 0.03 g HCl enthielt, also 0.9 g HCl dem Ultramarin hinzugefügt. Das Ganze war hellblau geworden, am Boden lagen noch rein blaue Körner. In Lösung war nur

[1]) In III ist der Reactionsrückstand von II noch einmal mit derselben Menge Salzsäure behandelt. Der Doppelstrich bedeutet: fehlt. Die eingeklammerten Zahlen sind durch Addition erhalten.

[2]) Auf 1 Atom ausgezogenes Na nur $\frac{1}{17}$ Molekül.

eine Spur Thonerde, nur eine Spur Na_2SO_3 resp. $Na_2S_2O_3$ und eine geringe Menge SiO_2 vorhanden. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde wieder mit viel Wasser angeführt und mit weiteren 10 ccm genannter Salzsäure versetzt. Nach langem Kochen und 24stündigem Stehen war die Lösung noch etwas sauer, es befanden sich aber doch noch einige Körnchen hellblau in der jetzt thonähnlichen Masse. In Lösung war jetzt etwas Thonerde vorhanden. Als hingegen der in Wasser unlösliche Rückstand mit concentrirter Sodalösung 3 Stunden gekocht und noch 12 Stunden damit kalt behandelt wurde, wurde keine Kieselsäure ausgezogen.

Versuch 2. 5 g grünes Ultramarin wurden mit 52 ccm obiger Säure gekocht. Es waren nur noch einige Körnchen Blau vorhanden. In Lösung waren 0.088 g Al_2O_3. Während des „Austitrirens" von Grün war im Ganzen ausser der zunehmenden Helligkeit keine Wandlung der Farbe wahrzunehmen, nur dass am Schlusse einige Körnchen Blau übrig blieben.

Bei beiden Versuchen ist die angewendete Salzsäuremenge etwas grösser als die dem im Ultramarin vorhandenen Natrium äquivalente Grösse.

Das Austitriren des Ultramarins ist für kieselreiches Blau nicht gut anwendbar, da hier die verdünnte Salzsäure zu langsam wirkt.

II. Bläuung von Grün durch Schwefelsäureanhydrid.

Beim Studium der Bläuung von Grün zeigte es sich, dass sowohl Luft als Schwefligsäuregas (aus Kupfer und concentr. Schwefelsäure), letzteres unter Abscheidung von Schwefel, eigentlich nur recht langsam wirken.

Der Verfasser fand nun, dass SO_3 in Minuten so stark wirkt, wie SO_2 in Stunden. Auch durch Schmelzen mit gut entwässertem sauren schwefelsauren Kalium ($K_2S_2O_7$) wird das Grün sofort blau.

Luft, welche durch heisse rauchende Schwefelsäure gestrichen war und über das erhitzte Grün geleitet wurde, wirkte nicht sehr energisch. Die verwendete rauchende Schwefelsäure enthielt auch nur wenig SO_3, und es mögen auch noch nicht die geeignetsten Versuchsbedingungen gefunden sein. Das aus $K_2S_2O_7$ beim Glühen entweichende SO_3 wurde hingegen mit Vortheil verwandt.

Es wurde nämlich in eine kleine Platinschale ein Platindrahtdreieck und auf dieses ein Platintiegeldeckel gestellt. Die Schale konnte mit einem Porzellandeckel zugedeckt werden. Auf den Boden der Schale kam das saure schwefelsaure Kalium, auf den Tiegeldeckel das Grün. Man muss nun zunächst solange erhitzen, bis kleine Mengen Grün im Apparat nicht mehr zersetzt sondern gebläut werden. Vortheilhaft wechselt man bei diesem Erhitzen den Porzellandeckel, an dem sich H_2SO_4 ansetzt, mehrmals. Enthält jetzt das entweichende SO_3

keine H_2SO_4 mehr, so bringt man die auf dem Platindeckel kurz geglühte Hauptmenge Grün in den Apparat. Einmal nimmt man den Porzellandeckel ab und rührt das Grün mit einem Platindraht um. Bald darauf schüttet man den Inhalt des Platindeckels in eine Achatreibschale, rührt um und giebt in den Apparat zurück. Das Umrühren in der Reibschale wurde 2 bis 3 Mal bei jeder Probe (ca. 1 g Substanz) gemacht. Schliesslich wurde das Blau in einem Porzellantiegel kurze Zeit zum Glühen erhitzt, in ein gut verschliessbares Gläschen geschüttet und so gewogen. Aus der gewogenen Menge wurde die in Wasser lösliche Substanz ausgezogen und (geglüht) gewogen. Die Differenz beider Wägungen wurde als Menge des Blau betrachtet, sodass die für letzteres angegebenen Zahlen möglicher Weise einen kleinen Fehler enthalten.

Angewendete wasserfreie Substanz	1.5272 g	1.8265 g
Daraus mit Wasser ausgezogene Substanz, geglüht	0.1720	0.2370
Blau aus der Differenz	1.3552	1.5895
$S\alpha$	0.0137 = 1 pCt.	0.0143 = 0.9 pCt.
$S\gamma$	0.0135 = 1 pCt.	0.0203 = 1.28 pCt.
$S\beta$ [1])	verunglückt	0.0954 = 6 pCt.

Das durch SO_3 erhaltene schöne Blau unterscheidet sich also wesentlich dadurch vom Blau E_{III}, dass die Menge $S\alpha$ vollständig gegen $S\beta$ zurücktritt.[2]) Hierdurch ist der Verfasser zu der Ansicht gelangt, dass im „Endprodukt Blau" $S\alpha$ gänzlich fehlt.

Ebenso betrachtet derselbe die geringe Menge $S\gamma$ als von einer Nebenreaction herrührend, wie dies vor ihm auch bei E_{III} Jul. Philipp an angeführtem Orte gethan hat. Es ist eben bei dem kieselarmen Blau des Verfassers $S\gamma = \frac{1}{6} S\beta$, während bei kieselreichem Blau schon nach Reinh. Hoffmann $S\gamma$ etwa $= \frac{1}{3} S\beta$ ist.

Für die Bläuung durch SO_3 stellt der Verfasser folgende Gleichung auf:

$$3 \left.\begin{matrix} Na_2S \\ Na_2O \end{matrix}\right\} S + 6\,Na_2O + SO_3 = S + 6 \left.\begin{matrix} Na_2O \\ Na_2O \end{matrix}\right\} S,$$

wobei der Einfachheit halber die thonartige Substanz nicht mit berücksichtig ist. Diese Gleichung besagt, dass die Bläuung durch SO_3 nur eine Oxydation ist. Für SO_2 und O (siehe früher) ist die Gleichung ganz analog.

Die von dem Verfasser ausgesprochenen Ansichten erklären auch, warum die nach dem Bläuen durch Wasser ausziehbaren Mengen

---

[1]) $S\beta$ mit HCl und $KClO_3$ zu H_2SO_4 oxydirt und als $BaSO_4$ bestimmt.

[2]) Eine ähnliche Beobachtung hat Jul. Philipp neuerdings bei der Bläuung durch Chlor gemacht, dieselbe aber ganz anders aufgefasst. (Monit. scientif. (3) T. VIII. p. 509 und dem Verfasser auszüglich durch Chemiker-Zeit. 1878, 11. Juli, bekannt.)

Na_2SO_4 oder Na_2SO_3 nur gering sind. Sie würden nach ihm einer Nebenreaction entspringen und könnten bei geeignetem Operiren unbedeutend sein.

Nun ist auch kar, warum der Verfasser, um ein angenähertes Resultat für sein „Endprodukt Blau" zu erhalten, bei Reinh. Hoffmann's Analyse von E_{III}, $S\alpha + S\beta$ vorläufig als $S\beta$ und dabei doch die vorhandene Natriummenge als Na_2O berechnen konnte.

III. Zurückführung von blauem Ultramarin in grünes.

In einer früheren Publikation (diese Berichte, IX) berichtete der Verfasser über sein Ende 1874 gefundenes Verfahren, grünes Ultramarin durch Erhitzen von Blau mit Natriumsulfat und Kohle zu erhalten. Der Verfasser trägt jetzt die Versuchsbedingungen für Erhaltung eines sehr schönen Grün sowie die früher vorbehaltene, genauere Prüfung der Reaction nach.

Er erhitzt 2g E_{III}, 3g Na_2SO_4, $\frac{1}{2}$g Holzkohle sehr innig gemischt während 3 Stunden zur schwachen Rothgluth. Da aber die Reaction fast bis zum Weiss vorangehen kann, so erhitzt er, um die schön grüne Farbe hervortreten zu lassen, das ausgewaschene Hellgrün (od. nicht so gut Hellblaugrün) kurze Zeit bei Luftzutritt und wäscht nochmals aus. Man muss einen Ueberschuss von Na_2S anwenden, da sonst die Reaction ausserordentlich selten gut gelingt.

Das wasserfreie E_{III} enthält 8.3 pCt. Schwefel, das daraus dargestellte Grün, wasserfrei, 7.20 pCt. Schwefel und das aus diesem mit Hülfe von SO_3 dargestellte schöne Blau, wasserfrei, 7.06 pCt. Schwefel, woraus folgt, dass bei dem Grünmachen von Blau kein Na_2S aufgenommen wird. Der Verfasser ist nun der Ansicht, dass das Schwefelnatrium durch Rückgang in schwefelsaures Natrium als Reductionsmittel wirkt.

Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass man nach starkem Glühen von Blau mit feinzertheilter Kohle nahe dem Boden des Tiegels etwas Grün findet. Diese Reaction lässt sich aber im Porzellantiegel nicht gut durchführen, da man zu stark erhitzen muss, und da die Masse nicht so dicht wie bei Anwendung von Na_2S ist, wodurch die hinzuströmende Luft viel eher schädlich wirkt.

Des Verfassers Versuche entscheiden nun nicht, ob nothwendig die Natriumverbindung und die thonähnliche Verbindung in den angegebenen Verhältnissen im Ultramarin vorhanden sein müssen. Es könnte auch in den untersuchten Sorten ein Ueberschuss an thonähnlicher Verbindung vorhanden und beispielsweise die Formel für Blau

$$\left.\begin{matrix} Na_2O \\ Na_2O \end{matrix}\right\} S + Al_2Si_2O_7$$

sein. Versuche im Grossen werden hierüber wohl entscheiden. Vor-

läufig spricht nur das gegen diese Annahme, dass bei dem Grünmachen von Blau so gar kein Na_2S aufgenommen wird.

Von Interesse wäre es nun, zu untersuchen, ob man nicht die hypothetischen Gruppen

$$\left.\begin{matrix}Na_2S\\Na_2S\end{matrix}\right\}S,\quad \left.\begin{matrix}Na_2O\\Na_2S\end{matrix}\right\}S \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}Na_2O\\Na_2O\end{matrix}\right\}S$$

auch als isolirbare Substanzen darstellen können wird. Der Verfasser wird fortfahren, zu ihrer Erlangung Versuche anzustellen, doch stellt er aus praktischen Gründen die Aufsuchung derselben frei. Ebenso giebt er die Untersuchung der Metallultramarine nach seiner Methode frei [1]).

Dagegen behält sich der Verfasser vollständig die Untersuchung der kieselreichen blauen, violetten und rothen Ultramarine auf dem von ihm angebahnten Wege vor. Er wird auch hier in der bisherigen Weise vorgehen, wenn er bei den Ultramarinfabrikanten ein ebenso offenes Entgegenkommen findet.

Iserlohn, 19. August 1878.

Nach der im 1. und 2. Juliheft von Dingler's Polyt. Journ. veröffentlichten Arbeit von Knapp und Ebell über Ultramarin haben dieselben schon vor 3 Jahren gefunden, dass grünes Ultramarin durch SO_3 oder durch Schmelzen mit $K_2S_2O_7$ blau gemacht werden kann. Ich habe vollständig unabhängig davon dieselbe Reaction im Mai und Juni d. J. gefunden und verfolgt, während mir die Publikation von Knapp und Ebell erst gestern bekannt geworden ist. Der Theil II meiner Arbeit mag daher als ein Beitrag zu der Knapp und Ebell'schen Reaction betrachtet werden. A. L.

Pasewalk, 11. September 1878.

---

512. R. Fassbender: Ueber Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen und das Verhalten von Gyps in einigen gesättigten Salzlösungen.

(Eingegangen am 25. September.)

Im Jahrgang 1876 dieser Berichte (S. 1360) habe ich eine Analyse mitgetheilt, aus welcher ich auf die Existenz eines Salzes $CaSO_4$, K_2SO_4, $2KCl + H_2O$ geschlossen habe. Ein solches Salz existirt nicht. Der auf früher beschriebene Weise durch Eintragen von festem Kaliumsulfat in eine mit Gyps und Chlorkalium gesättigte Lösung erhaltene Niederschlag erwies sich bei weiteren Untersuchungen als ein Gemenge von Calcium-Kaliumsulfat mit wechselnden Mengen

---

[1]) Man betrachte einmal das Unger-Philipp-Heumann'sche Silberultramarin in der Art des Verfassers.

von Chlorkalium. Ich gebe hier die Analyse eines Salzgemenges, das, in grösserer Menge bei 16° erhalten, in geschlossener Flasche mit der Lösung bis zu 30° erwärmt und bei dieser Temperatur abfiltrirt wurde.

Glühverlust .	5.36 pCt.
Ca	10.19 -
K	27.04 -
SO_4 . . .	54.15 -
Cl	3.83 -

Es ist Calcium-Kaliumsulfat mit 8 pCt. beigemengtem Chlorkalium. Unter denselben Umständen werden die nach dem Typus des Calcium-Kaliumsulfats zusammengesetzten Salze nicht zersetzt. Da möglicher Weise das supponirte Calcium-Kaliumsulfat-Kaliumchlorid bei dieser Behandlung hätte zersetzt werden können, so wurde eine grössere Menge des betreffenden Salzes mit kalt gesättigter Chlorkaliumlösung, welche zugleich mit Gyps gesättigt war, in geschlossener Flasche behandelt, die Temperatur des Ganzen auf etwa 3° gebracht und nach längerem Stehen bei dieser Temperatur filtrirt. Auch hier resultirte ein Salz mit einem Chlorkaliumgehalt von 7—8 pCt. Unter diesen Umständen ist sicherlich nicht an eine Zersetzung des Salzes $CaSO_4$, K_2SO_4, $2KCl + H_2O$ zu denken.

Bemerkenswerth bei dem Chlorkalium ist die Hartnäckigkeit, mit welcher dasselbe von dem Calcium-Kaliumsulfat zurückgehalten wird; es stimmt in dieser Beziehung mit dem Kaliumnitrat (vergl. meine oben citirten früheren Mittheilungen) und wahrscheinlich allen Kalisalzen überein. Die Beobachtung von Struve, dass durch die Einwirkung von Chlorkalium auf Gyps Calcium-Kaliumsulfat entsteht, wird durch meine Versuche bestätigt.

Ausser dem von mir früher (Diese Berichte IX, 1360) erwähnten Doppelsalze $CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ + aq existirt noch ein Salz $CaSO_4$, $(K, NH_4)SO_4$ + aq. Dieses Salz bildet sich unter verschiedenen Umständen. Man sättigt eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfat (gesättigte Lösung mit dem halben bis gleichen Volum Wasser verdünnt) mit Gyps und trägt Kaliumsulfat in einigem Ueberschuss ein. Man operirt zweckmässig mit erwärmten Lösungen, beim Erkalten scheidet sich das Salz ab. Eine Analyse desselben ergab:

Ca	13.03 pCt.
K	11.46 -
NH_4 . . .	6.54 -
SO_4 . . .	62.09 -

Das Salz enthält nahezu äquivalente Mengen von Kalium und Ammonium, die obige Formel verlangt 12.7 pCt. Kalium und 5.8 pCt. Ammonium. Dasselbe Salz entsteht ferner durch Digestion des Salzes $CaSO_4$, K_2SO_4 + aq mit concentrirter Lösung von Ammonium-

sulfat; endlich durch Digestion von Gyps mit Lösungen von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat (von letzterem ist ein grosser Ueberschuss zu nehmen). Auf das letztere Verhalten möchte sich ein Verfahren gründen lassen, um aus unreinen Materialien Produkte von ziemlich constantem Ammoniak- und Kaligehalte im Grossen zu bereiten.

Die den obigen Salzen analogen Natriumsalze scheinen nicht zu existiren; wenigstens sind alle meine Bemühungen, dieselben zu erhalten, gescheitert, obwohl die Versuche auf die mannigfaltigste Weise variirt wurden.

In der That werden die oben erwähnten Doppelsalze durch gesättigte Lösungen von Natriumsulfat unter Abscheidung von krystallisirtem Gyps zersetzt, wie sich leicht unter dem Mikroskop verfolgen lässt. Eben so verhalten sich gesättigte Lösungen von Chlornatrium, Chlorammonium, Ammoniumnitrat und Natriumnitrat. Um eine Lösung von Gyps zu verhüten, wurden bei diesen Versuchen die mit Gyps gesättigten Lösungen dieser Salze benutzt. Bei der Abscheidung durch Chlornatriumlösung wurden die charakteristischen Zwillingskrystalle des Gypses beobachtet.

Wird in einer mit Gyps gesättigten Salzlösung durch Eintragen und Lösen eines andern Salzes (Calciumsulfat und Magnesiumsulfat eignen sich am besten) die Löslichkeit des Calciumsulfats verringert, so wird bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur stets Gyps gefällt; niemals wurde unter diesen Umständen bei meinen Versuchen eine Fällung von Anhydrit wahrgenommen. Anders verhalten sich kochende Salzlösungen, aus welchen unter diesen Umständen Anhydrit gefällt wird. Am leichtesten und schönsten gelingt dieser Versuch mit einer mit Kochsalz und Gyps gesättigten Lösung und mit Magnesiumsulfat. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Gyps erhalten, aus der kochenden Lösung fällt Anhydrit, beide in deutlichen, mikroskopischen Krystallen, welche unter dem Mikroskop sehr leicht zu unterscheiden sind. Der so erhaltene, mit etwas Chlornatrium verunreinigte Anhydrit ergab, nachdem derselbe zwischen Filtrirpapier wiederholt stark ausgepresst war, einen Glühverlust von ½ pCt.

---

513. Th. Friederici: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Metanitroparatrichloracettoluid und Metanitroparavaleryltoluid.

[Auszug aus des Verf. Inaug-Dissert. Göttingen.]

(Eingegangen am 7. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da Metanitroparaacettoluid nach Versuchen Hobreckers[1]) bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine Anhydrobase von der Zusammensetzung

[1]) Diese Berichte V, 920.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH\\N=C.CH_3\end{cases}$$

übergeht, so stand zu erwarten, dass auch das Einwirkungsprodukt der Trichloressigsäure auf Metanitroparatoluidin bei der Amidirung eine der oben erwähnten ähnliche Anhydroverbindung liefern würde. Diese Erwartung hat sich indess nicht bestätigt.

Bei der von mir über diesen Gegenstand unternommenen Untersuchung benutzte ich als Ausgangsmaterial Trichloracetylchlorid und Metanitroparatoluidin, welches letztere ich mir nach der Vorschrift Kelbes[1]) darstellte.

Ueber die Eigenschaften des genannten Körpers existiren mehrere falsche Angaben, die ich an dieser Stelle berichtigen möchte. Das Metanitroparatoluidin schmilzt bei 114° C. Es krystallisirt aus verdünnter, alkoholischer Lösung in ziegelrothen, glänzenden Blättern, aus concentrirter Lösung in feinen Nadeln oder langen, dicken Prismen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in Gestalt rother, aus Krystallnadeln bestehender Flocken. Mässig concentrirte Salzsäure löst es namentlich beim Erwärmen leicht auf; aus der erkaltenden Lösung schiesst in hellgelben, gut ausgebildeten Prismen das Chlorhydrat an, das durch Wasser augenblicklich in Nitrotoluidin und Salzsäure gespalten wird. Der Chlorgehalt des Salzes betrug nach der Analyse 18.5 pCt., während sich derselbe aus der Formel

$$C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . NH_2 . HCl$$

zu 18.8 pCt. berechnet.

Auch das durch Wasser ebenfalls leicht zersetzliche Nitrat wurde dargestellt und analysirt; es bildet sechsseitige, stark glänzende, hellgelbe Täfelchen oder feine Nadeln. Seine Analyse zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit der Formel

$$C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . NH_2 . HNO_3$$

Das Trichloracetylchlorid (Siedep. 118°) stellte ich mir anfangs nach der Gleichung:

$$CH_3COCl + 3PCl_5 = CCl_3COCl + 3HCl + 3PCl_3$$

dar. Später benutzte ich zu seiner Gewinnung die Friedel'sche Reaction, indem ich trocknes Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und Phosphorpentoxyd leitete und die in der Vorlage sich verdichtende Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterwarf.

Beide Methoden lieferten annähernd gleiche Ausbeuten. Aus Trichloressigsäure und Phosphorpentachlorid war das in Rede stehende Chlorid desshalb nicht erhaltbar, weil es von dem gleichzeitig entste-

[1]) Inaug.-Dissert., Göttingen.

benden Phosphoroxychlorid wegen des benachbarten Siedepunktes nicht hätte getrennt werden können.

Darstellung des Metanitroparatrichloracettoluids.

Metanitroparatoluidin und Trichloracetylchlorid wirken schon beim Vermischen heftig auf einander ein.

Die Reaction wird vortheilhaft im zugeschmolzenen Glasrohr vorgenommen und durch Erwärmen im Wasserbade beschleunigt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Salzsäuregas in Strömen.

Der noch flüssige Röhreninhalt wird in sehr verdünnte, wässerige, warme Sodalösung hineingegossen, und die namentlich beim Umrühren alsbald erstarrende, gelbe Masse nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten setzt die Lösung, die nicht zu concentrirt sein darf, das Metanitroparatrichloracettoluid in hellgelben, stark glänzenden, sechsseitigen Blättern oder langen, platten Prismen ab. Einmal umkrystallisirt schmilzt der Körper constant zwischen 54 und 55° C. (uncorr.).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_3.CH_3.NO_2.NH.CO.CCl_3$		Gefunden
C_9	108	36.3 pCt.	36.2 pCt.
H_7	7	2.4 -	3.2 -
N_2	28	9.4 -	9.3 -
Cl_3	106.5	35.8 -	35.0 -
O_3	48	16.1 -	
	297.5	100.0 pCt.	

Reduction des Nitrotrichloracettoluids.

In heisser, alkoholischer Lösung wird Nitrotrichloracettoluid von Zinn und conc. Salzsäure leicht reducirt. Nach Beseitigung des Zinns durch Schwefelwasserstoff nimmt die Lösung beim Eindampfen allmälig eine tiefrothe Farbe an und setzt schliesslich dunkle, meist zu Krusten vereinigte, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln eines salzsauren Salzes ab, die durch Umkrystallisiren rein erhalten werden können.

Der Chlorgehalt der Verbindung betrug nach der Analyse 36.8 pCt.

Das durch Zusatz von Schwefelsäure zu der conc. Lösung des Chlorhydrats erhaltbare Sulfat krystallisirt in gut ausgebildeten, glasglänzenden, farblosen, an der Luft sich röthenden Tafeln.

Die Schwefelbestimmung ergab 14.6 pCt. S.

Die erhaltenen Zahlen characterisirten die untersuchten Verbindungen als Salze des Toluylendiamins (salzsaures Toluylendiamin erfordert 36.4 pCt. Cl, schwefelsaures Toluylendiamin 14.5 pCt. S) und bewiesen, dass bei der Amidirung des Nitrotrichloracettoluids Spaltung eingetreten war im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NH.CO.CCl_3\end{cases} + 6H_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2.HCl\\NH_2.HCl\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\|\\COOH\end{matrix} + HOH + HCl.$$

Die erwartete Anhydrobase

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH\\N\!\!=\!\!C.CCl_3\end{cases}$$

hätte als Chlorhydrat 49.7 pCt. Cl, als Sulfat 5.4 pCt. S erfordert.

Es scheint aus dieser Untersuchung hervorzugehen, dass bei der Amidirung der durch einbasische Säuregruppen gesäuerten Orthonitramidoverbindungen je nach der Stärke der sauren Natur der Säuregruppe folgender Unterschied in der Umsetzung stattfindet:

I.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH(\overset{-}{C}\overline{O}\overset{+}{CH_3})\\N\overline{H_2}\overline{HCl}\end{matrix}\right. + xH_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2Cl\\N\!\!=\!\!C.CH_3\end{matrix}\right. + (x+1H_2O).$$

Hier wird also trotz der Anwesenheit von Wasser dennoch Wasser abgespalten.

II.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\overline{(\overline{C}O\overline{C}Cl_3)}\\NH_2HCl\end{matrix}\right. + \overline{HO}H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_3Cl\end{matrix}\right. + CCl_3COOH.$$

In diesem Fall wird die stark saure CCl_3CO-Gruppe durch das an der NH_2-Gruppe haftende, saure Chloratom, oder wahrscheinlicher durch die an beiden Stickstoffatomen haftenden, sauren Chloratome

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2(CO.CCl_3).Cl\\NH_3Cl\end{matrix}\right.$$

so gelockert, das sie leicht mit der OH-Gruppe des Wassers als Trichloressigsäure austritt und dadurch dem freigewordenen Wasserstoff Platz macht.

Im Anschluss an die eben mitgetheilte Arbeit habe ich das Verhalten des Valerylchlorids gegen Nitrotoluidin einer Prüfung unterzogen und durch Reduction des dabei entstehenden Produkts eine Anhydrobase darzustellen gesucht.

Metanitroparavaleryltoluid lässt sich in ganz ähnlicher Weise erhalten, wie die entsprechende Verbindung der Trichloressigsäure. Es bildet lange, feine, farblose Nadeln, die zwischen 88 und 89° C. (uncorr.) schmelzen.

Analytische Resultate:

	Berechnet für $C_6H_3.CH_3.NO_2.NH.CO.C_4H_9$		Gefunden
C_{12}	144	61.0 pCt.	60.9 pCt.
H_{16}	16	6.8 -	7.2 -
N_2	28	12.0 -	11.9 -
O_3	48	20.3 -	—
	236	100.1 pCt.	

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht der Körper in Anhydrovaleryldiamidotoluol über. Man verfährt hierbei am besten folgendermassen. Die vom überschüssigen Zinn abgegossene, etwas eingedampfte Lösung wird mit einem Ueberschuss von Binatriumcarbonat versetzt. Es scheidet sich dabei ein Gemenge von Zinnhydroxydul und freier Base ab, welche letztere durch heissen Alkohol ausgezogen werden kann. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Eindampfen ein dunkelgelbes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Anhydrovaleryldiamidotoluol bildet farblose, stark glänzende, meist zu Büscheln vereinigte, kurze Prismen; es schmilzt bei 145—146° C. (uncorr.), doch geht dem eigentlichen Schmelzen in der Regel ein Erweichen voraus. In höherer Temperatur ist der Körper unzersetzt flüchtig. Von Wasser wird er nicht gelöst. In Alkohol ist er zerfliesslich; auch in Säuren löst er sich, scheidet sich aber beim Einengen der Lösungen unverändert in Gestalt heller Oeltröpfchen wieder ab.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Berechnet für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\N\\NH\end{matrix}\right.C.C_4H_9$		Gefunden
C_{12}	144	76.6 pCt.	75.8 pCt.
H_{16}	16	8.5 -	8.9 -
N_2	28	15.0 -	15.5 -
	188	100.1 pCt.	100.2 pCt.

Obwohl die durch den Versuch gefundenen Zahlen mit den berechneten nicht völlig übereinstimmen, so steht es meiner Ansicht nach doch ausser allem Zweifel, dass die vorliegende Verbindung nichts anderes als die nach der Theorie zu erwartende Anhydrobase ist.

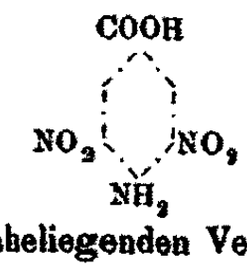
Die vorstehend mitgetheilten Versuche sind auf Vorschlag des Hrn. Prof. Hübner unternommen und im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

514. Th. Friederici: Ueber eine neue Darstellungsmethode der Chrysanissäure.

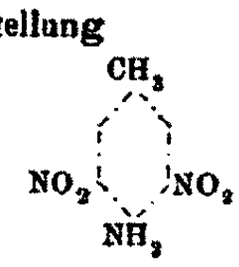
(Eingegangen am 7. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution der von Cahours[1]) entdeckten Chrysanissäure wurde bekanntlich erst von Salkowski[2]) aufgeklärt.

Salkowski bewies, dass die in Rede stehende Säure eine Dinitroamidobenzoësäure



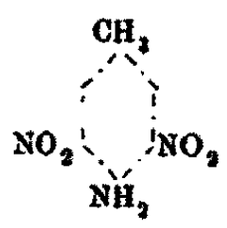
sei, unterliess aber den naheliegenden Versuch, durch Oxydation eines Dinitrotoluidins von der Stellung



zu dieser Säure zu gelangen.

Angeregt durch Hrn. Prof. Hübner habe ich mich bemüht diese Lücke auszufüllen.

Von früheren Arbeiten herrührend, stand mir eine nicht unbedeutende Quantität Metanitroparatrichloracettoluid zur Verfügung. Ich hoffte aus diesem Körper durch weiteres Nitriren und Abspalten der Trichloracetylgruppe



zu erhalten, das mir als Ausgangsmaterial bei meiner Untersuchung dienen sollte. Nitrotrichloracettoluid wird von sehr conc. Salpetersäure unter Erwärmen zu einer tief rothen Flüssigkeit gelöst, die auf Zusatz von viel Wasser einen hellgelben Niederschlag fallen lässt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet letzterer lange, stark glänzende, farblose Prismen, oder auch zu Warzen vereinigte Nädelchen, die bei 141 bis 142° C. (uncorr.) schmelzen. Der geschmolzene Körper erstarrt beim Erkalten zu einer zähen Masse. Die Analyse bewies, dass ein Dinitrotrichloracettoluid vorlag.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas). 0.4117 g der Verbindung gaben bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 750 mm 44 ccm N = 12.06 pCt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 308.

[2]) Ebendaselbst 163, 1; diese Berichte X, 1254.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung. 0.246 g gaben 0.2894 g CO_2 entsprechend 0.07892 g C = 32.08 pCt. C, und 0.0561 g H_2O entspr. 0.00623 g H = 2.53 pCt. H.

Berechnet für $C_6H_2.CH_3.(NO_2)_2.NH.CO.CCl_3$		Gefunden
C	31.53 pCt.	32.08 pCt.
H	1.75 -	2.53 -
N	12.26 -	12.06 -

Mit der aequivalenten Menge alkoholischen Kalis am Rückflusskühler erhitzt, geht das Dinitrotrichloracettoluid in Dinitrotoluidin über. Aus der erkaltenden, etwas concentrirten Lösung scheidet sich dasselbe in feinen, verfilzten, goldgelben, glänzenden Nädelchen ab, die bei 168° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind.

Bei der Analyse wurden 21.51 pCt. N gefunden. Die Formel $C_6H_2.CH_3(NO_2)_2NH_2$ verlangt 21.32 pCt. N.

Die so dargestellte Verbindung ist identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg [1]) aus Dinitroacettoluid erhaltenen Dinitrotoluidin, ferner mit dem Körper, den Kelbe [2]) durch Behandeln von Dinitrobenztoluid mit alkoholischem Kali gewann, und ebenfalls mit demjenigen, welchen Tiemann [3]) bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Trinitrotoluol neben Nitrodiamidotoluol erhielt. — Zunächst versuchte ich das Dinitrotoluidin durch Salpetersäure in essigsaurer Lösung zu oxydiren. Da ich hierbei nur zu rein negativen Resultaten gelangte, beschloss ich — im Hinblick auf frühere Arbeiten von Hofmann [4]) und Michael [5]) — statt des Dinitrotoluidins dessen Acetylderivat, als Oxydationsmittel aber übermangansaures Kali anzuwenden. Das Dinitroacettoluid, das, beiläufig bemerkt, bei 195° und nicht bei 190.5° schmilzt, stellte ich mir nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg [6]) dar. Obwohl ich bei der Oxydation die Versuchsbedingungen mehrfach abänderte, gelang es mir doch nicht, auf diesem Wege Chrysanissäure resp. acetylirte Chrysanissäure zu erhalten. Das Dinitroacettoluid wurde zum grossen Theil gar nicht angegriffen; ein anderer Theil wurde in Dinitrotoluidin und Essigsäure gespalten, und der Rest zu Kohlensäure und Ammoniak verbrannt.

Jetzt blieb mir als letztes Oxydationsmittel nur noch Chromsäure übrig. Ich versprach mir von der Anwendung dieser Säure keinen Erfolg, da ich annahm, dass sie zu energisch wirken würde.

Meine Befürchtung erwies sich jedoch als grundlos.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 158, 342.
2) Diese Berichte VIII, 875.
3) Ebendaselbst III, 219.
4) Ebendaselbst IX, 1299.
5) Ebendaselbst X, 576.
6) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

Dinitroacettoluid löst sich beim Eintragen in eine heisse Lösung von Kaliumpyrochromat in mässig verdünnter Schwefelsäure unter schwacher Kohlensäureentwicklung zu einer dunkeln Flüssigkeit auf, die nach dem Erkalten auf Zusatz von viel Wasser einen reichlichen, gelben Niederschlag absetzt. Der Niederschlag, der neben Spuren von unzersetztem Dinitroacettoluid nur reine Chrysanissäure enthält — die Acetylgruppe spaltet sich bei der Oxydation ab — wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und schliesslich mit warmem, wässrigem Ammoniak übergossen. Dabei geht alle Chrysanissäure in Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure zu der filtrirten Flüssigkeit fällt die Säure in hellgelben Flocken wieder aus, die man aus Alkohol nur einmal umzukrystallisiren braucht, um sie vollständig rein zu erhalten.

Analytische Resultate.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas). 0.2944 g der reinen Säure lieferten bei einer Barometerhöhe von 761.34 mm und einer Temperatur von 21.8° 47.5 ccm N = 18.32 pCt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung. 0.1933 g gaben 0.259 g CO_2 entsprechend 0.0707 g C = 36.60 pCt., und 0.0472 g H_2O entsprechen 0.0053 g H = 2.74 pCt.

	Berechnet für $C_6H_2.(NO_2)_2.NH_2.COOH$	Gefunden
C	37.00 pCt.	36.60 pCt.
H	2.20 -	2.74 -
N	18.50 -	18.32 -

Um die gewonnene Säure, die übrigens constant bei 259—260° schmolz, noch näher zu charakterisiren, wurde ihr Aethyläther nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellt. Derselbe schmolz bei 114° und besass alle Eigenschaften des Chrysanissäureäthyläthers.

Noch besser als das Dinitroacettoluid eignet sich das Dinitrotoluidin zur Darstellung der Chrysanissäure. Die Oxydation verläuft bei Anwendung dieses Körpers glatt und giebt vollkommen befriedigende Ausbeute. — Die grosse Widerstandsfähigkeit der Amidogruppe im Dinitrotoluidin ist sehr bemerkenswerth. Dieselbe lässt sich zurückführen auf die in das Benzol für Wasserstoff eingetretenen, stark sauren Nitrogruppen, doch muss es vorläufig dahingestellt bleiben, ob der schützende Einfluss der Nitrogruppen wesentlich von deren Anzahl oder deren Beziehung zur Amidogruppe abhängt. Durch Versuche, die ich später in Angriff zu nehmen gedenke, hoffe ich diese meiner Ansicht nach nicht ganz uninteressante Frage zum Abschluss zu bringen.

Königsberg, Chem. Universitätslaboratorium.

515. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Chlornitroaniline.

(Eingegangen am 7. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nitrodichloraniline $C_6H_2Cl_2(NO_2).NH_2$.

Nitrodichloraniline mit p-Stellung der Chloratome.

1) (s) Nitro-p-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{4}{NO_2}\,\underset{5}{Cl}$ entsteht neben (v) Nitro-p-dichloranilin beim Nitriren der Acetylverbindung des p-Dichloranilins. Man trennt die beiden Acetylderivate durch Benzol, worin das Derivat des (s) Nitrodichloranilins viel löslicher ist. Man zerlegt es durch Zersetzen mit Ammoniak auf 180°.

Gelbe Nadeln (Schmlzp. 153°). Beim Austausch von NH_2 gegen Chlor entsteht (s) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. 58°).

Das Acetylderivat $C_6H_2Cl_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ schmilzt bei 145—146°.

2) (v) Nitro-p-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{5}{Cl}\,\underset{6}{NO_2}$ entsteht ebenfalls beim Nitriren von p-Dichloranilin. Zu seiner Darstellung wird die Acetylverbindung mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Wahrscheinlich ist dieses Nitrodichloranilin identisch mit jenem, das Körner[1]) erhielt beim Erhitzen von β-Dinitro-p-dichlorbenzol mit Ammoniak auf 160°.

Hellgelbe Nadeln (Schmlzp. 67—68). Giebt beim Austauch von NH_2 gegen Cl (v) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. 88—89°).

Das Acetylderivat schmilzt bei 204—205°.

Nitrodichloranilin mit o-Stellung der Chloratome.

1) (s) Nitro-(a)o-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{4}{Cl}\,\underset{6}{NO_2}$ entsteht beim Erhitzen von (s) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. 58°) mit alkoholischem Ammoniak auf 200° oder beim Nitriren von (a) o-Dichloracetanilid. Im letzteren Falle entstehen zwei isomere Verbindungen, die man durch Alkohol trennt. Zuerst krystallisirt das Acetylderivat des (s) Nitro-(a)o-dichloranilins, dann jenes des (v) Nitro-(a)o-dichloranilins. Aus den Mutterlaugen haben wir eine kleine Menge der Acetylverbindung eines Dinitro-dichloranilins isolirt. Die Acetylverbindungen der beiden Nitrodichloraniline zerlegten wir durch concentrirte Schwefelsäure.

Gelbe Nadeln (Schmlzp. 175°). Beim Ersetzen von NH_2 durch Cl wird (s) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. 58°) erhalten, beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht (a) Nitro-o-dichlorbenzol (Schmelzpunkt 43°).

Das Acetylderivat schmilzt bei 123—124°.

---

[1]) Jahresb. f. Chemie 1875, 352.

2) (v) Nitro-(a)o-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{4}{Cl}$ schmilzt bei 95—96°.

Das Acetylderivat schmilzt bei 152—153°.

Das Dinitro-dichloranilin, dessen Bildung aus o-Dichloranilin wir oben erwähnten, hat vermuthlich die Constitution

$$\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{4}{Cl}\,\underset{6}{NO_2}.$$

Aus seiner Acetylverbindung durch concentrirte Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt es in grossen, rothen Nadeln (Schmlzp. 127 bis 128°).

Das Acetylderivat schmolz bei 245—246°.

3) (v) Nitro-(v)o-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{6}{NO_2}$ entsteht beim Erhitzen von (v) Nitro-(v)trichlorbenzol (Schmlzp. 55—56°) mit alkoholischem Ammoniak auf 210°.

Hellgelbe Krystallnadeln (Schmlzp. 162—163°); gehen beim Behandeln mit Aethylnitrit in (a) Nitro-o-dichlorbenzol (Schmlzp. 43°) über.

Nitrodichloraniline mit m-Stellung der Chloratome.

1) p-Nitro-(s)m-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{4}{NO_2}\,\underset{5}{Cl}$. Beim Nitriren der Acetylverbindung des symmetrischen m-Dichloranilins entstehen zwei isomere Nitrodichloranilide, die man durch Schwefelkohlenstoff trennt. Das Acetylderivat des o-Nitrodichloranilins ist darin löslich, jenes des p-Nitrodichloranilins nicht.

Grosse, gelbe Nadeln (Schmlzp. 170—171°); geben beim Behandeln mit Aethylnitrit (v) Nitro-m-dichlorbenzol $\underset{1}{Cl}\,\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{Cl}$, das in Nadeln krystallisirt und bei 71° schmilzt.

Das Acetylderivat schmilzt bei 222°.

2) o-Nitro- (s) m-Dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{5}{Cl}$ bildet gelbe Nadeln, die bei 79° schmelzen. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht (a) Nitro-m-dichlorbenzol (Schmlzp. 33°).

Das Acetylderivat schmilzt bei 138—139°.

Die folgenden beiden Nitrodichloraniline sind von Witt[1]) dargestellt worden.

3) o-Nitro-(a)m-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{4}{Cl}\,\underset{6}{NO_2}$ (Schmelzpunkt 100°.) Schmelzpunkt des Acetylderivates 188°.

4) p-Nitro-(v)m-dichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{Cl}\,\underset{4}{Cl}\,\underset{6}{NO_2}$ (Schmelzpunkt 188°). Schmelzpunkt des Acetylderivates 210°.

Beim Erhitzen von Nitro-s-trichlorbenzol $\underset{1}{Cl}\,\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{5}{Cl}$

[1]) Diese Berichte VII, 1604 und VIII, 143.

(Schmlzp. 68°) mit alkoholischem Ammoniak entsteht Nitrochlorphenylendiamin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{NH_2}\,\underset{5}{Cl}$ und kein Nitrodichloranilin. Es treten also, ganz wie bei der analogen Bromverbindung[1]), beide um die Nitrogruppen gelagerte Chloratome in Wechselwirkung.

Nitrotrichloranilin $C_6HCl_3(NO_2).NH_2$.

Es ist uns nicht gelungen die Acetylverbindung des gewöhnlichen (s) Trichloranilins zu nitriren, während doch das entsprechende Tribromanilin sich leicht nitriren liess.[2])

Nitro-a-trichloranilin $\underset{1}{NH_2}\,\underset{2}{NO_2}\,\underset{3}{Cl}\,\underset{4}{Cl}\,\underset{6}{Cl}$ erhielten wir beim Nitriren der Acetylverbindung des a-Trichloranilins. Das Acetylderivat zerlegten wir durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100°.

Gelbe Nadeln (Schmlzp. 124°).

Das Acetylderivat schmilzt bei 193°.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

---

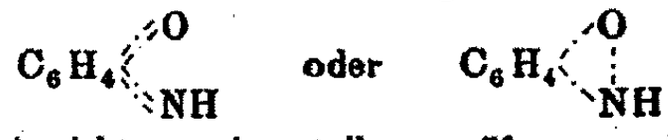
516. Robert Hirsch: Ueber das sogenannte Dichlorazophenol.

(Eingegangen am 7. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Zusatz von Chlorkalklösung zu einer Lösung von salzsaurem Paramidophenol erhielten Schmitt und Bennewitz (J. pr. Ch. N. F. 8, 1) eine gut charakterisirte Verbindung, welche nach ihnen ein Dichlorazophenol von der Formel

$$C_6H_3Cl(OH)N \equiv N(OH)ClH_3C_6$$

sein soll. Die Eigenschaften sowohl wie die Bildungsweise machen diese Ansicht über die Natur der Verbindung sehr wenig wahrscheinlich. Sie gleicht in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr dem Chinon; bedenkt man nun, dass alle oxydirenden Substanzen (selbst Eisenchlorid), wenn sie in genügender Menge hinzugesetzt werden, das Paramidophenol in Chinon verwandeln, so kommt man unwillkürlich zu der Ansicht, dass der Körper von Schmitt und Bennewitz das Chlorsubstitutionsprodukt eines zwischen dem Amidophenol und dem Chinon in der Mitte liegenden Chinonimids



ist. Um diese Ansicht experimentell zu prüfen, veranlasste Hr. Prof. Fittig mich zu einer genaueren Untersuchung des sogenannten Dichlorazophenols. In Bezug auf die Darstellung und die Eigenschaften des Körpers fand ich die Angaben von Schmitt und Bennewitz

---

[1]) Körner, Jahresb. 1875, 353.
[2]) Remmers, diese Ber. VII, 351.

bestätigt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Umkrystallisiren aus Eisessig lässt er sich leicht reinigen. Auf die letztere Weise erhält man ihn in hübschen, goldgelben Krystallen, die bei 86° schmelzen.

Wird der fein geriebene und mit Wasser zu einem dicken Brei angerührte Körper unter guter Abkühlung und beständigem Umrühren mit dem 6—8fachen Volumen conc. Salzsäure versetzt, so löst er sich grösstentheils oder vollständig auf, und nach einigen Secunden scheiden sich weisse Blättchen in so reichlicher Menge aus, dass die ganze Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Breies annimmt. Diese Verbindung, die man leicht durch Absaugen, Auflösen in wenig Wasser und Zusatz von conc. Salzsäure reinigen kann, ist salzsaures Dichloramidophenol

$$C_6H_2Cl_2 \cdots NH_2 \cdots OH . HCl.$$

Von reinem Wasser wird sie theilweise unter Abscheidung der freien Base zersetzt, in ganz verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht und völlig farblos auf. Fügt man zu dieser Lösung kohlensaures Natrium, so scheidet sich das freie Dichloramidophenol in krystallinischen Flocken ab, aber diese lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels sofort wieder auf. Fügt man jetzt einige Tropfen Essigsäure hinzu, so erscheint der Niederschlag wieder. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter möglichstem Abschluss der Luft erhält man es in kleinen, farblosen Sternchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da die Base von 140° an sich zersetzt. Trotzdem lässt sie sich aber bei vorsichtigem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung sublimiren.

Versetzt man die conc. Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, oder schüttelt man die ätherische Lösung der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das schwefelsaure Dichloramidophenol

$$(C_6H_2Cl_2 \cdots NH_2 \cdots OH)_2 H_2SO_4$$

als krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, erhält man das Salz rein in kleinen, farblosen Nadeln.

Zur Darstellung des entsprechenden Dichlorphenols wurde das schwefelsaure Salz mit wenig Alkohol angerührt und dann mit einer gesättigten Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Das Salz löste sich schnell, und unmittelbar nach der Lösung schied sich die gebildete Diazoverbindung in kleinen, braunen Nadeln ab, die sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe diese Verbindung bis jetzt nicht analysirt, sondern sie durch Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler in Dichlorphenol verwandelt. Dieses krystallisirt

aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen, biegsamen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 54 — 55° liegt. In Wasser ist es nicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Die glatte Umwandlung in Dichloramidophenol durch Anlagerung der Elemente von einem Molekül Salzsäure ist nicht verständlich, wenn der Verbindung die von Schmitt und Bennewitz angenommene Constitution zukommt, während sie, wenn die oben angenommene Formel

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}$$

richtig ist, als vollständig analog dem Verhalten des Chinons gegen Salzsäure erscheint, welches dadurch, wie Wöhler zuerst beobachtete, in Monochlorhydrochinon verwandelt wird:

$$C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + HCl = C_6H_3Cl\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\NH\end{matrix} + HCl = C_6H_2Cl_2\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.$$

Die Frage, ob diese Formel der wirkliche Ausdruck für die Zusammensetzung der Verbindung ist, wird sich wahrscheinlich endgültig durch Einführung der Acetylgruppe entscheiden lassen. Ist die Formel die richtige, so wird man eine Acetylverbindung

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\N\cdots CO\cdots CH_3\end{matrix}$$

erhalten können, die voraussichtlich mit reducirenden Substanzen ein Acetylamidophenol

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH\cdots CO\cdots CH_3\end{matrix}$$

geben wird, welches verschieden von der auf andere Weise darstellbaren Verbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}O\cdots CO\cdots CH_3\\NH_2\end{matrix}$$

sein muss. Meine Versuche in dieser Richtung sind noch nicht weit vorgeschritten, ich habe bis jetzt nur gefunden, dass die gelbe Verbindung mit Chloracetyl eine völlig farblose, in Wasser unlösliche, gut charakterisirte Verbindung giebt.

Da ich für einige Zeit am chemischen Arbeiten verhindert bin, möchte ich mir durch diese vorläufige Mittheilung das Recht wahren, meine Versuche später zu Ende zu führen.

Strassburg i. E., den 2. Nov. 1878.

517. O. Hesse: Ueber Cinchotenicin.

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

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich mich über die von Weidel aus dem Cinchonin [2]) erhaltenen Zersetzungsprodukte dahin ausgesprochen, dass dieselben zum Theil, wenn nicht alle, vom Cinchonicin abstammen möchten, welches aus dem Cinchonin bei der anhaltenden Einwirkung von kochender concentrirter Salpetersäure entstanden sei. Entgegen dieser Behauptung, welche sich auf gewisse Beobachtungen, die bei der Darstellung des Cinchonins gemacht wurden, stützen würde, meint nun Skraup [3]), dass für die Annahme einer solchen Umlagerung kein Grund vorliege, weil die fraglichen Zersetzungsprodukte nicht direct vom Cinchonin, sondern von einem Abkömmling desselben, von dem Cinchotenin, deriviren sollen.

Was nun das Cinchotenin betrifft, so muss daran erinnert werden, dass dasselbe unter Bedingungen aus dem Cinchonin entsteht, welche eine Umlagerung des Cinchoninmoleküls nicht wahrscheinlich erscheinen lassen; daher ist auch das Cinchotenin mit einem optischen Verhalten ausgestattet, welches lebhaft an das bezügliche Verhalten des Cinchonins erinnert. Soll daher Skraup's Behauptung auch mit meinen betreffenden Erfahrungen übereinstimmen, so müsste man die Voraussetzung machen, dass das Cinchotenin unter den obigen Verhältnissen in ein Isomeres übergehe.

In der That hält es nun nicht schwer, die fragliche Substanz in ihre isomere Modification, die wir Cinchotenicin nennen wollen, überzuführen.

Wird nämlich 1 Mol.-Gew. Cinchotenin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, welche 1 Mol.-Gew. SO_4H_2 enthält, und diese Lösung bei gelinder Wärme abgedampft, so bleibt ein amorpher Rückstand, der selbst nach dem völligen Austrocknen bei 120° C. allmälig krystallinisch erstarrt und offenbar noch aus Cinchoteninsulfat besteht. Wird nun der bei 120° ausgetrocknete Rückstand kurze Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, beziehungsweise geschmolzen, so krystallisirt diese Masse beim Erkalten nicht mehr, weil das Cinchotenin in das amorphe Cinchotenicin übergegangen ist, welches mit Schwefelsäure eine amorphe Verbindung bildet. Dabei erleidet die Masse keine nennenswerthe Gewichtsänderung, obwohl sie sich dunkelbraun färbt.

Wird diese Masse in Wasser gelöst, und aus dieser Lösung die Schwefelsäure durch Barytwasser weggenommen, ferner der etwa überschüssig zugesetzte Baryt durch Kohlensäure beseitigt, so resul-

[1]) Liebig's Annalen 178, 265.

[2]) Weidel fand für das aus Alkohol umkrystallisirte Cinchonin 78.03 pCt. C und 7.81 pCt. H, entsprechend der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$.

[3]) Diese Berichte XI, 1518.

tirt nun eine braungelbe Lösung von Cinchotenicin, welche nach der Behandlung mit Thierkohle nur noch abzudampfen ist, damit die fragliche Substanz für sich erhalten werde.

Das bei 120° getrocknete Cinchotenicin stellt eine dunkelbraune, völlig amorphe Masse dar, welche sehr spröd ist und beim Zerreiben ein gelbliches Pulver giebt. Es löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, in verdünnten Säuren, Ammoniak, Kali- oder Natronlauge, ist aber unlöslich in Aether. Die braungelbe, wässrige Lösung, welche bitter schmeckt, jedoch neutral reagirt, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts ab. Bei einem Gehalt derselben an organischer Substanz von $p = 2.614$ beträgt bei 15° C $(\alpha) D = + 0.9°$.

Das Cinchotenicin besitzt noch deutlich die Merkmale eines Alkaloids, denn es giebt die mässig concentrirte, salzsaure Lösung desselben mit Platinchlorid einen gelben, amorphen, in Wasser sich leicht lösenden Niederschlag, mit Goldchlorid [1]) einen gelben, amorphen Niederschlag, der fast unlöslich in kaltem Wasser ist, mit Kaliumpikrat eine amorphe, gelbe Fällung und mit Phosphorwolframsäure einen fleischfarbenen, in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslichen Niederschlag.

Das Cinchotenicin wird von kochender concentrirter Salpetersäure viel leichter angegriffen als das Cinchotenin. Es schmilzt bei 153° C. (uncorr.) und schäumt bei etwa 180°, wobei es sich in letzterem Falle zersetzt.

Bezüglich seiner Zusammensetzung wurde beobachtet, dass 0.2528 g bei 120° getrocknetes Cinchotenicin 0.640 CO_2 und 0.1515 H_2O oder 69.04 pCt. C und 6.65 pCt. H geben, welche Resultate der Formel $C_{18} H_{20} N_2 O_3$ entsprechen, die 69.23 pCt. C und 6.41 pCt. H verlangt. Dieselbe Formel kommt bekanntlich dem Cinchotenin [2]) und auch dem unlängst von Skraup dargestellten Cinchotenidin zu. Auch letzteres dürfte unter geeigneten Verhältnissen in Cinchotenicin übergehen.

Nach meiner Ansicht dürfte es nun nicht überraschen, wenn bei Anwendung von Cinchonidin und Cinchonin, wahrscheinlich auch von Homocinchonidin und Homocinchonin, zuletzt doch mittelst Salpeter-

---

[1]) Es mag hier eine Bemerkung über das mir schon seit längerer Zeit bekannte salzsaure Cinchotenin-Goldchlorid beigefügt werden. Dieses Doppelsalz erhält man in schöngelben, concentrisch gruppirten Nadeln, wenn die verdünnte, schwach erwärmte Lösung von Cinchotenin in Salzsäure mit Goldchlorid vermischt wird. War die Lösung einigermassen concentrirt, so entsteht nun ein schöngelber, krystallinischer Niederschlag. Das Salz lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Es ist wasserfrei und nach der Formel $(C_{18} H_{20} N_2 O_3 . 2 HCl) + Au Cl_3$ zusammengesetzt (gef. 28.54 pCt. Au und 25.21 pCt. Cl; ber. 28.40 pCt. Au und 25.59 pCt. Cl).

[2]) Liebig's Annalen, 7. Suppl.-Bd., 247; 176, 232.

säure dieselben Zersetzungsprodukte erhalten werden. Weidel hat zwar die bezüglichen Produkte nicht optisch geprüft, allein nach dem Vorliegenden ist kein Grund vorhanden, sie für verschieden anzusprechen, je nachdem sie aus den nach rechts drehenden Basen oder den entsprechenden nach links drehenden Basen dargestellt sind. Voraussichtlich wird man diese Substanzen bei der bezüglichen Oxydation von Cinchonicin, beziehungsweise des Cinchotenicins erhalten, und es dürfte namentlich die Untersuchung der letztern Substanz in der angedeuteten Richtung rasch zum Ziele führen. Indess verzichte ich auf diese Untersuchung, weil dieselbe nicht in das Gebiet meiner Untersuchung der Chinaalkaloide fällt.

---

518. P. Griess: Ueber die Einwirkung von Cyan auf Amidobenzoësäure und Anthranilsäure in wässeriger Lösung.

(Eingegangen am 4. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen[1]) habe ich die Produkte der Einwirkung von Cyan auf alkoholische Lösungen von Amidobenzoësäure und Anthranilsäure erwähnt.

Schon vor längerer Zeit habe ich nun auch die wässerigen Lösungen besagter Säuren der Einwirkung von Cyan ausgesetzt und gefunden, dass hierbei Produkte entstehen, welche im Allgemeinen von den aus alkoholischer Lösung hervorgehenden charakteristisch verschieden sind.

In dem Nachfolgenden beschränke ich mich darauf, die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen kurz zu beschreiben, während ich mir eine ausführlichere Besprechung derselben an anderer Stelle vorbehalte.

Cyan und Metamidobenzoësäure in wässeriger Lösung.

Wie bekannt, entstehen bei der Einwirkung von Cyan auf Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung drei verschiedene Verbindungen, in wässeriger Lösung dagegen nur zwei, nämlich das auch bei Anwendung von Alkohol sich bildende Amidobenzoësäurepercyanid und eine neue Verbindung, die ich als Cyancarbimidamidobenzoësäure bezeichnen möchte.

Beide scheiden sich neben einander aus und zwar das Amidobenzoësäurepercyanid in Form eines hochgelben Niederschlages und die neue Verbindung in Form weisser Krusten, die an den Gefässwandungen haften. Die Reindarstellung der letzteren Verbindung wird auf die Weise bewerkstelligt, dass man die Mischung beider Körper zunächst auf einem Filter von der Mutterlauge trennt, mit kaltem

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1867, 588. Diese Berichte II, 415.

Wasser auswäscht und hierauf die Cyancarbimidamidobenzoësäure aus dem Gemenge mit kalter, verdünnter Salzsäure auszieht. Der Auszug wird in der Kälte mit Thierkohle entfärbt, unter Abkühlung mit Ammoniak übersättigt, und aus der ammoniakalischen Lösung die Cyancarbimidamidobenzoësäure mittelst Essigsäure abgeschieden.

Die empirische Formel derselben ist

$$C_{27}H_{23}N_9O_7,$$

und ihre Bildung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underbrace{3C_7H_7NO_2}_{\text{Amidobenzoësäure}} + 6CN + H_2O = \underbrace{C_{27}H_{23}N_9O_7}_{\text{Cyancarbimidamido-benzoësäure}}$$

Ein genaues Studium der Verbindung hat ergeben, dass dieselbe 1 Mol. Krystallwasser enthält, und dass ihre Constitution durch die vereinfachte Formel

$$3\left\{\begin{array}{l} NH.C_6H_4\cdots COOH \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ CN \end{array}\right\} + H_2O$$

ausgedrückt wird. Abgesehen von ihrem Krystallwassergehalt würde dieselbe demnach isomer sein mit dem gleichzeitig entstehenden, bereits bekannten Amidobenzoësäurepercyanid, dessen Constitution der Formel

$$CN\cdots NHC_6H_4.COOH\cdots CN$$

entspricht.

Was die Eigenschaften der neuen Verbindung anbelangt, so bildet dieselbe weisse, elliptische Blättchen, die nur sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind und durch kochendes Wasser Zersetzung erleiden; von kochendem Alkohol werden sie dagegen ohne Veränderung und ziemlich leicht aufgenommen. Die Cyancarbimidamidobenzoësäure reagirt gegen Lakmus sauer und bildet mit Basen und Säuren Salze; in höheren Temperaturen und beim Kochen mit Säuren erweist sie sich sehr unbeständig, und aus ihren Zersetzungen gehen eine Reihe neuer interessanter Verbindungen hervor.

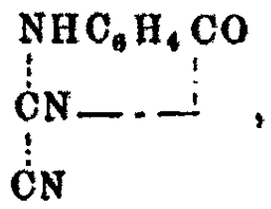
Cyan und Anthranilsäure in wässeriger Lösung.

Wie in alkoholischer Lösung, so entsteht auch bei Einwirkung des Cyangases auf eine wässerige Lösung von Anthranilsäure vorzugsweise eine Verbindung.

Die Darstellung derselben erfolgt durch wiederholtes Einleiten von Cyangas in eine kalte, möglichst concentrirte Lösung von Anthranilsäure und Umkrystallisiren des nach einiger Zeit erfolgenden Niederschlages aus Alkohol. Die neue Verbindung hat die empirische Formel $C_9H_5N_3O$ und entsteht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Anthranilsäure}} + 2CN = \underbrace{C_9H_5N_3O}_{\text{Bicyanamidobenzoyl}} + H_2O.$$

Soviel aus meinen Versuchen ersichtlich ist, entspricht ihre Constitution der Formel



wesshalb ich sie mit dem Namen Bicyanamidobenzoyl bezeichnen möchte.

Dasselbe krystallisirt in kleinen, etwas gelblich gefärbten Prismen, die ziemlich leicht löslich sind in heissem, schwer dagegen in kaltem Alkohol, Aether und selbst auch in heissem Wasser.

Es schmilzt in der Hitze unter theilweiser Zersetzung zu einem gelbgrünen Oele, das in der Kälte wieder krystallinisch erstarrt. Trotzdem die Verbindung keine Carboxylgruppe enthält, zeigt sie den Charakter einer ziemlich starken einbasischen Säure, sie färbt Lackmuspapier roth und giebt mit Basen Salze. Gegen Mineralsäuren ist sie sehr beständig, dagegen wird sie in der Hitze leicht durch Ammoniak und Barytwasser unter Bildung interessanter Produkte zersetzt.

Eine vergleichende Zusammenstellung der durch Einwirkung von Cyangas auf Meta- und Orthoamidobenzoësäure entstehenden Verbindungen giebt nunmehr folgendes Bild:

I. Cyan und Metamidobenzoësäure

a. in Alkohol:

$$CN\text{---}NH.C_6H_4.COOH\text{---}CN$$
Amidobenzoësäurepercyanid

$$NH.C_6H_4.COOH\text{---}CNH\text{---}NH.C_6H_4.COOH$$
Carbimidamidobenzoësäure

$$NH.C_6H_4.COOH\text{---}CNH\text{---}OC_2H_5$$
Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure

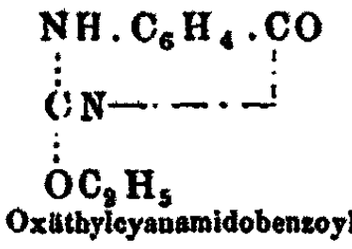
b. in Wasser:

$$CN\text{---}NH.C_6H_4.COOH\text{---}CN$$
Amidobenzoësäurepercyanid

$$NHC_6H_4COOH\text{---}CNH\text{---}CN$$
Cyancarbimidamidobenzoësäure

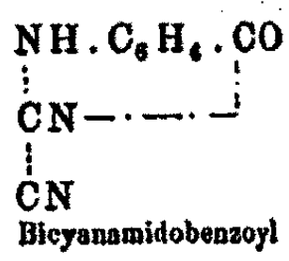
II. Cyan und Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure)

a. in Alkohol:



Oxäthylcyanamidobenzoyl

b. in Wasser:



Bicyanamidobenzoyl

Schliesslich möchte ich noch auf die einfachen Beziehungen aufmerksam machen, welche zwischen den rationellen Formeln der Metaverbindungen:

Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure,
Cyancarbimidamidobenzoësäure

und der Orthoverbindungen:

Oxäthylcyanamidobenzoyl,
Bicyanamidobenzoyl

beziehungsweise bestehen.

Es sind nämlich die Orthoamidobenzoësäurederivate von denen der Metamidobenzoësäure nur durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterschieden, ein Umstand, welcher darin seine Erklärung findet, dass die Anthranilsäure bei vorstehender Reaction, wie dies so oft in der Orthoreihe der Fall zu sein pflegt, eine sog. Condensation erfahren hat.

---

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

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

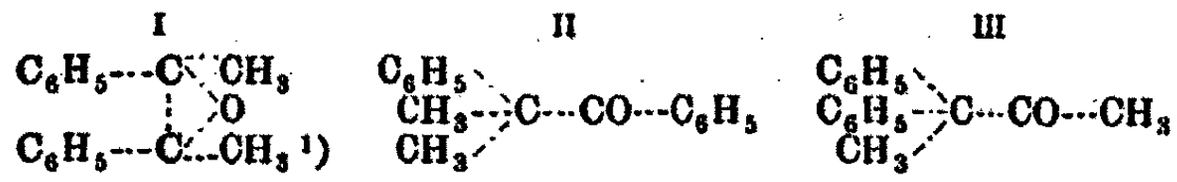
Acetophenonpinakoline.

Bei unseren bisherigen Versuchen[1]) über Pinakolinbildungen aus Ketonen haben wir uns nur mit zwei aromatischen Ketonen, dem Benzophenon und Tolylphenylketon beschäftigt; es erübrigt jetzt noch, auch andre Ketone, namentlich solche aus der Fettreihe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, um über die allgemeine Gültigkeit der beobachteten Reaction entscheiden zu können.

Wir haben zunächst das Acetophenon, welches gewissermassen zwischen den Ketonen der Fettreihe und der aromatischen Reihe in der Mitte steht, in Angriff genommen. Als unsymmetrisches Keton kann das Acetophenon C_6H_5---CO---CH_3 natürlich drei verschiedene Pinakoline liefern: ein α-Pinakolin, aus dem Pinakon durch einfachen Wasseraustritt entstehend, und 2 β-Pinakoline, durch Wasseraustritt

[1]) Diese Berichte X, 1478; XI, 65 u. 1396.

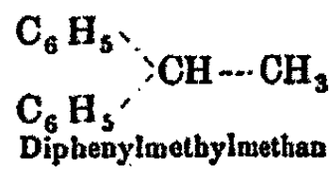
und gleichzeitige Umlagerung — Wanderung von C_6H_5 oder CH_3 — sich bildend:



In der That entstehen bei der Einwirkung von Zink und conc. Salzsäure auf eine alkoholische Lösung verschiedene Produkte, doch haben wir bis jetzt in reinem Zustande nur das Pinakolin III darstellen können.

Die Einwirkung der genannten Reagentien muss mehrere Tage fortgesetzt und durch Erhitzen unterstützt werden, dann giesst man vom überschüssigen Zink ab, destillirt im Dampfstrom unverändertes Acetophenon ab, trennt die ölförmigen Produkte von der Chlorzinklösung und fractionirt, wobei das zwischen 300 und 330° übergehende für sich aufgefangen wird. Bei längerem Stehen setzt diese Fraction in reichlicher Menge Krystalle ab, welche durch Absaugen und Abgiessen von dem Oel befreit werden. Letzteres wird wieder in engeren Grenzen fractionirt, wodurch neue Krystallisationen erhalten werden können, doch bleibt schliesslich noch immer eine erhebliche Menge Oel über, welches keine Krystalle mehr ausscheidet. (Siehe weiter unten.) Das erhaltene Pinakolin hat die Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O$; es ist in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aether leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, weniger in kaltem oder in verdünntem. Aus dem letzteren Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, grossen, wasserhellen, scheinbar rhombischen Prismen oder kurzen, dicken Säulen, deren Schmelzpunkt bei 41—41.5° liegt; beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse wieder. Es ist ohne Zersetzung flüchtig und siedet bei 310—311° (uncorr., Thermometerkugel im Dampf). Von Acetylchlorid wird es nicht verändert.

Gegen Natronkalk verhält sich dieses Pinakolin ebenso wie die früher von uns untersuchten; unter Aufnahme von H_2O resp. NaOH tritt Spaltung in eine Säure und einen Kohlenwasserstoff ein; neben $C_{14}H_{14}$ entsteht hier Essigsäure, aber keine Benzoësäure. Hieraus ergiebt sich, dass die Gruppe $CO---C_6H_5$ in dem Pinakolin nicht enthalten sein kann, und dass seine Constitution durch die Formel III ausgedrückt werden muss. Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, dem dann die aufgelöste Formel

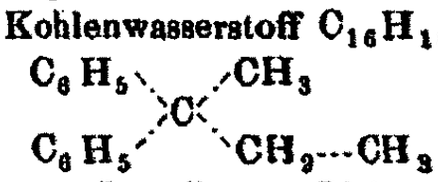


Diphenylmethylmethan

[1]) Die Formel der α-Pinakoline muss, worauf schon früher hingewiesen worden ist, möglicherweise verdoppelt werden.

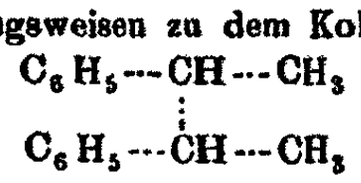
zukommen muss, stimmt in der That in seinen Eigenschaften mit einem von Goldschmidt[1]), von Radziszewsky[2]) und von Baeyer[3]) auf verschiedenen Wegen dargestellten und Diphenyläthan (unsymmetrisch) genannten Kohlenwasserstoff überein. Er kocht bei 264—266° (Kugel im Dampf) und giebt bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Benzophenon.

Von Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor wird das Pinakolin ohne Schwierigkeit reducirt, an Stelle von O treten 2 At. H, und man erhält den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$, welche Formel in



aufgelöst werden muss. Derselbe — Diphenyläthylmethylmethan — ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol etc., ziemlich leicht löslich und wird am besten aus heissem, verdünntem Alkohol oder heisser Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält ihn in durchsichtigen, wasserhellen, oft recht gut ausgebildeten Tafeln oder kurzen Prismen, welche bei 127.5—128.5° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Dieser Kohlenwasserstoff stimmt in seinen Eigenschaften so mit einem von Radziszewsky[4]) und von Engler[5]) aus Bromäthylbenzol C_6H_5---CHBr---CH_3 durch Einwirkung von Zink resp. Natrium dargestellten überein, dass an eine Identität beider gedacht werden kann, obgleich jene Darstellungsweisen zu dem Kohlenwasserstoff:



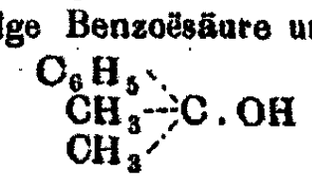
führen sollten.

Es würden hier also — Identität vorausgesetzt — ähnliche Widersprüche vorliegen, wie bei dem Tetraphenyläthan, welches wir auf Grund seiner Bildung aus Benzpinakolin[6]) für unsymmetrisch halten, während Engler[7]) gestützt auf die Darstellung aus dem Chlorid des Benzhydrols die symmetrische Formel annimmt. Diese Widersprüche können nur durch die Annahme von Umlagerungen gehoben werden, und es erscheint auch nicht unmöglich, dass sich die hier in Betracht kommenden, symmetrischen Kohlenwasserstoffe ähnlich den zugehörigen Pinakonen verhalten, welche unter gewissen Bedingungen sehr un-

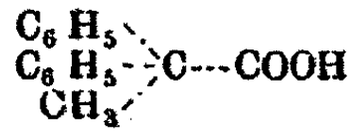
[1]) Diese Berichte VI, 1501.
[2]) Ebendaselbst VII, 142.
[3]) Ebendaselbst VII, 1190.
[4]) Ebendaselbst VII, 140.
[5]) Ebendaselbst VII, 1125.
[6]) Ebendaselbst XI, 65.
[7]) Ebendaselbst XI, 926.

beständig sind, leicht Wasser abspalten und Umlagerung zu Pinakolinen erleiden.

Neben der oben erörterten Spaltung mit Natronkalk konnte das Verhalten des Pinakolins bei der Oxydation Aufschluss über seine Constitution geben. Ein Körper von der Formel II musste den bisherigen Erfahrungen zufolge Benzoësäure und ein Carbinol



oder wahrscheinlicher dessen Oxydationsprodukte Acetophenon resp. Benzoësäure und Kohlensäure liefern, während von einer Verbindung der Formel III, in welcher die Gruppe CO wie in dem gewöhnlichen Pinakolin einerseits mit Methyl, andrerseits mit einem complicirten tertiären Radical zusammenhängt, zu erwarten war, dass sie sich wie das erwähnte Pinakolin verhalten und eine substituirte Essigsäure: Diphenylmethylessigsäure



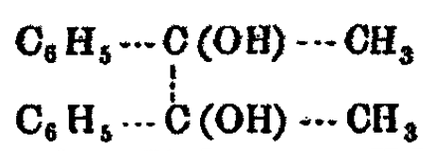
oder deren weitere Zersetzungsprodukte: Diphenylmalonsäure, Benzophenon und CO_2 liefern würde. Der Versuch hat wie der Versuch mit Natronkalk zu Gunsten der Formel III entschieden, es findet die Bildung jener Säure statt, und gleichzeitig entsteht in wechselnder Menge Benzophenon, etwas Benzoësäure, aber keine Dicarbonsäure, deren Existenz unter den gegebenen Bedingungen wahrscheinlich nicht möglich ist. Die Diphenylmethylessigsäure haben wir näher untersucht und in der folgenden Mittheilung beschrieben.

Wie oben erwähnt wurde, bleibt noch ein grosser Theil des aus dem Acetophenon durch Einwirkung von Zn und HCl entstehenden Produktes flüssig. Wir haben versucht, durch fractionirte Destillation daraus ein reines Produkt zu gewinnen aber ohne Erfolg. Die Hauptmenge geht von 300—310° über, ziemlich constant bei 301—303°; eine grössere Menge sammelt sich auch unter 300° an, weniger über 310—320°. Diese letztere Fraction erstarrte bald, sie enthielt noch beträchtlich Pinakolin. Die Fractionen unter 300° setzten ebenfalls Krystalle ab, die sich einmal als identisch mit dem noch zu besprechenden Acetophenonpinakon erwiesen, bei einem zweiten Versuch aber noch einen zweiten, bei 107—108° schmelzenden Körper enthielten. Auch die Hauptmenge, welche weder bei monatelangem Stehen noch bei starkem Abkühlen Krystalle absetzte, war ein Gemisch, wie sich dieses aus der Zersetzung durch Natronkalk und bei der Oxydation herausstellte. Beim Erhitzen mit Natronkalk erhielten wir nur wenig Benzoësäure neben Essigsäure und dem

oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, dagegen keine nachweisbare Mengen von

so dass entschieden nur wenig des Pinakolins II zugegen sein konnte, wohl aber noch Pinakolin III; bei der Oxydation wurde denn auch wieder Diphenylmethylessigsäure erhalten. Wahrscheinlich wird auch *α*-Pinakolin (Formel I) zugegen gewesen sein, doch haben wir dieses nicht mit Sicherheit constatiren können.

Einen mit dem oben beschriebenen Pinakolin $C_{16}H_{16}O$ isomeren Körper hat C. Graebe[1]) durch Behandlen von Acetophenon mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten. Graebe stellt verschiedene Formeln für diesen Körper auf, giebt aber der unserer Meinung nach am wenigsten wahrscheinlichen schliesslich den Vorzug. Nach den von uns bei den Pinakonen und Pinakolinen gemachten Erfahrungen dürfte jene Reaction wohl so verlaufen, dass in erster Linie Acetophenonpinakon



entsteht, welches unter dem Einfluss von HJ sich pinakolisirt und Pinakolin I oder II giebt.

Wir werden diese Verbindung natürlich mit in unsre Untersuchung hinein ziehen müssen und haben auch schon Versuche begonnen, um dieselbe aus dem Acetophenonpinakon darzustellen; hier sind wir aber auf einige Schwierigkeiten gestossen. Nach den vorliegenden Angaben bildet sich dasselbe (Schmelzp. 120°) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrig-alkoholische Lösung von Acetophenon; dies ist in der That der Fall, aber die Ausbeute war bei unseren Versuchen verhältnissmässig gering, und ausserdem beobachteten wir das gleichzeitige Auftreten eines zweiten, in andern Formen krystallisirenden Körpers, welcher bei 107—108° schmolz. Beide Körper entstehen auch, wie schon erwähnt wurde, in geringer Menge bei der Bildung der Pinakoline durch Salzsäure und Zink; bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure nach Linnemann scheint dagegen, wenn auch sehr langsam, nur die bei 120—121° schmelzende Verbindung zu entstehen.

Diese letztere dürfte wohl das richtige Pinakon des Acetophenons sein, sie verhält sich aber abweichend vom Benzpinakon; während letzteres beim Schmelzen in Benzophenon und Benzhydrol zerfällt, kann ersteres ohne zu zerfallen über sein Schmelzpunkt erhitzt werden;

---

[1]) Diese Berichte VII, 1628.

nach Emmerling und Engler soll es sogar über 200° (wie hoch?) grösstentheils unzersetzt flüchtig sein, doch spricht dieser niedrige Siedepunkt entschieden für eine theilweise Dissociation. Von Acetylchlorid wird das Pinakon verändert, es geht aber weder in das oben beschriebene Pinakolin noch in den Graebe'schen Körper über, sondern es bildet sich eine dickliche, ölige Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. In seinem Verhalten gleicht es also nicht ganz dem Benzpinakon, was wohl durch das Vorhandensein von CH_3 an Stelle von C_6H_5 bedingt sein dürfte.

Die zweite Verbindung, welche von Acetylchlorid nicht verändert wird, ist uns noch ganz unklar und können wir erst dann Weiteres darüber mittheilen, wenn es uns gelingt, sie in grösseren Mengen zu erhalten.

---

520. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Diphenylmethylessigsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

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

Diese Säure erhält man, wie in der vorhergehenden Mittheilung gezeigt worden ist, durch Oxydation des bei 41° schmelzenden Acetophenonpinakolins. Als Oxydationsmittel wendet man das bekannte Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure an und erhitzt damit etwa 1½ bis 2 Tage (zu lang andauernde Oxydation ist zu vermeiden) am umgekehrten Kühler. Mit Hülfe eines Dampfstromes werden dann unverändertes Pinakolin und die durch zu weit gehende Oxydation stets entstehenden Nebenprodukte: Benzophenon und etwas Benzoësäure, überdestillirt. Im Rückstande findet sich die Säure an Chromoxyd gebunden als grüne, harzige Masse; man filtrirt und zieht wiederholt mit Natronlauge aus, fällt aus der Natronflüssigkeit die Säure mit Salzsäure, löst in Ammoniak, kocht mit Thierkohle und fällt von Neuem mit Salzsäure aus. Die Diphenylmethylessigsäure scheidet sich jetzt in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages ab und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Diphenylmethylessigsäure

$$C_{15}H_{14}O_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! C \text{---} COOH.$$

Krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in schönen, weissen, meist farrnkrautartig verzweigten Blättchen, aus reinem Alkohol scheidet sie sich beim Verdunsten der Lösung in durchsichtigen, glänzenden, gut ausgebildeten, würfelförmigen Krystallen ab. Sie schmilzt bei 173°,

die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich und bildet ein öliges Sublimat, welches durch Berühren mit einem Krystall der Säure erstarrt und dann bei 169—172° schmilzt. In Benzol, Chloroform, Toluol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol und in heissem Eisessig; weniger löslich ist sie in der Kälte in letzteren Lösungsmitteln.

Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich, doch lässt sich das Kalisalz in kleinen Blättchen erhalten.

Das Bariumsalz $Ba(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$ ist schwer löslich und kann in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages durch Fällen einer Bariumchloridlösung mit Ammoniumsalz erhalten werden. In viel heissem Wasser löst es sich und scheidet sich bei langsamem Erkalten der Lösung in schönen, langen, weissen Nadeln aus.

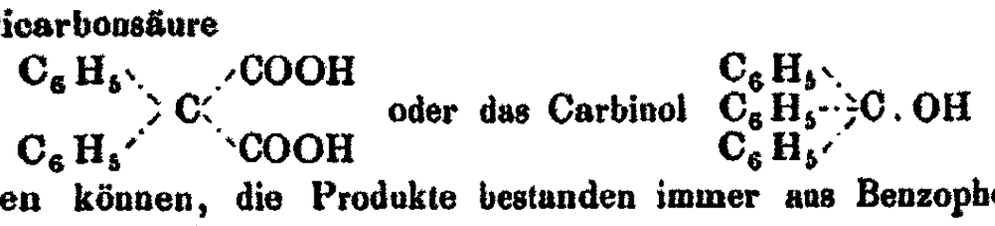
Das Calciumsalz $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ gleicht vollständig dem Bariumsalz und wird auf dieselbe Weise erhalten.

Das Silbersalz $AgC_{15}H_{13}O_2$ wird durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Es bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher am Licht dunkler wird.

Die Verbindungen mit den schweren Metallen können durch Wechselzersetzung aus dem Ammonsalz dargestellt werden; man erhält sie in Form amorpher oder krystallinischer Niederschläge.

Der Methyläther, aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt, ist bis jetzt flüssig geblieben und verräth keine Neigung zum Krystallisiren.

Bei längerer Einwirkung des Oxydationsgemisches geht die Oxydation weiter, doch haben wir trotz verschiedener Versuche niemals die Dicarbonsäure

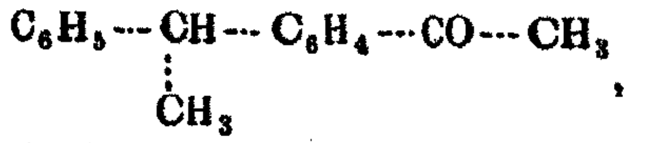


erhalten können, die Produkte bestanden immer aus Benzophenon, Kohlensäure und Benzoësäure.

Da die Reindarstellung des Pinakolins mit grossen Verlusten verbunden ist, so haben wir versucht, die Diphenylmethylessigsäure direct aus dem zwischen 300 und 325° siedenden Antheile des Rohproduktes darzustellen; man erhält sie auf diesem Wege sehr leicht, aber sie ist verunreinigt durch eine geringe Menge einer zweiten Säure, welche sich nur schwierig und nur mit Hülfe der in Alkohol verschieden löslichen Kalisalze entfernen liess. Diese Säure schmolz bei 194—195° und sublimirte in breiten, glänzenden Blättchen; ihr Silbersalz gab 33.03 pCt. Ag. Demnach muss es p-Benzoylbenzoësäure

(Schmp. 194°, Silbersalz 32.43 pCt. Ag) sein, und in der That liess sich die Säure durch Einwirkung von Zink und Salzsäure in eine Säure überführen, welche sich in Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löste (Reaction der p-Benzhydrylbenzoësäure).

Das Auftreten der p-Benzoylbenzoësäure unter den Oxydationsprodukten ist nicht schwer zu erklären, wahrscheinlich enthalten dieselben ein Keton von der Formel:



$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vdots}{CH}} - C_6H_4 - CO - CH_3,$$

welches sich durch den condensirenden Einfluss von Chlorzink aus 1 Mol. $C_6H_5 - CH.OH - CH_3$ (durch Addition von H_2 aus Acetophenon entstanden) und 1 Mol. $C_6H_5 - CO - CH_3$ gebildet hat.

---

521. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ aus Phenylglycol. Chinon, Oxychinon etc.

II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

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

In diesen Berichten haben wir S. 1403 einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ [1]) beschrieben, welcher sich durch Wasserentziehung aus Phenylglycol bildet und dadurch auszeichnet ist, dass er bei der Oxydation mit Chromsäure in ein Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ übergeht.

Dieses Chinon ist, wie wir schon hervorgehoben haben, sehr reactionsfähig; im gelösten Zustande polymerisirt es sich unter dem Einfluss des Lichtes sehr leicht, mit neutralen und sauren schwefligsauren Alkalien geht es gut krystallisirende Verbindungen ein, von wässerigem und alkoholischem Kali wird es schon in der Kälte verändert, ebenso von alkoholischem Ammoniak, von Methylamin, Aethylamin, Anilin etc. Die durch Alkali sowie durch Ammoniak entstehenden Verbindungen haben wir jetzt näher untersucht; bei der Einwirkung von Alkali bildet sich ein Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$, bei der Einwirkung von Ammoniak wahrscheinlich eine Oxyimidoverbindung $C_{16}H_{11}NO_2$.

Zur Darstellung des Oxychinons erwärmt man das Chinon mit wässerigem Alkali bis zur völligen Lösung, verdünnt die tiefrothe Lösung mit Wasser, fällt durch Salzsäure aus und krystallisirt den aus gelben, krystallinischen Flocken oder feinen Nadeln bestehenden Niederschlag noch einige Mal aus Alkohol um.

---

[1]) Alle dargestellten Derivate sprechen für diese Formel; wir haben es desshalb bis jetzt unterlassen, eine Dampfdichtebestimmung auszuführen. Ob unser Körper mit dem von Graebe aus Chrysochinon dargestellten identisch ist, können wir nicht entscheiden, doch scheint uns eine Identität nicht wahrscheinlich.

Das Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$ krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, goldglänzenden, durchsichtigen Nadeln oder dickeren Prismen, welche bei auffallendem Licht schwachen Dichroismus zeigen; es schmilzt bei $143\frac{1}{2}$—$144\frac{1}{2}$°, die geschmolzene Masse erstarrt wieder krystallinisch; es sublimirt nur schwer und unter theilweiser Zersetzung. In heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Ligroïn, Essigsäure und kaltem Alkohol; durch Einwirkung des Lichtes verändern sich diese Lösungen nicht. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, Wasser scheidet es aus dieser Lösung wieder unverändert ab.

Das Oxychinon hat den Character einer Säure, mit Ammoniak, mit den Alkalien, mit Barium und Calcium, sowie mit den schweren Metallen bildet es beständige Verbindungen, von denen einige in krystallisirtem Zustande erhalten werden können. Die Alkalisalze lassen sich durch Behandeln mit kohlensaures Alkali darstellen, sie sind tiefroth, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in conc. Alkalilauge unlöslich. Calcium- und Bariumsalz, welche krystallisiren, entstehen durch Lösen des Oxychinons in Baryt- resp. Kalkwasser, sie sind in Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Wasser; ihre Lösungen werden durch Kohlensäure nicht zersetzt. Die Verbindungen mit den schweren Metallen sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol meistens löslich und zum Theil daraus krystallisirbar; sie werden am einfachsten durch Doppelzersetzung dargestellt und dann in Form violetter, rother oder dunkler Niederschläge erhalten.

Die Analysen verschiedener dieser Verbindungen führen übereinstimmend zu der Formel $C_{16}H_9R'O_3$, wodurch die aus den Analysen des Oxychinons folgende Formel $C_{16}H_{10}O_3 = C_{16}H_9(OH)O_2$ bestätigt wird; bei der Einwirkung des Alkalis auf das Chinon findet einfach Zufuhr von Sauerstoff statt, und 1 H geht in OH über. Die Wirkung des Alkalis ist hier also eine andere, wie beim Benzil oder Phenanthrenchinon, welche unter Aufnahme von H_2O in wirkliche Carbonsäuren übergehen. Dass in der betreffenden Verbindung (dem Oxychinon) kein Carboxyl enthalten ist, folgt auch aus der Einwirkung von Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid; es entsteht das Acetyl- und Benzoylderivat.

Das Acetylderivat $C_{16}H_9(OC_2H_3O)O_2$ krystallisirt in kleinen, gelben, durchsichtigen, bei 110—111° schmelzenden, sechsseitigen Täfelchen. Es ist in Alkohol, Aether etc. ziemlich leicht löslich. Das Benzoylderivat $C_{16}H_9(OC_7H_5O)O_2$ bildet grössere, gelbe, monokline Krystalle, den Formen des Gypres ähnlich und wie dieser zu Zwillingsbildungen geneigt. Es schmilzt bei 120—121° und ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Gegen reducirende Mittel verhält sich das Oxychinon wie das Chinon; von wässeriger, schwefliger Säure wird es beim Erhitzen in

Oxychinhydron übergeführt, dasselbe ist dem entsprechenden Chinhydron sehr ähnlich; es lässt sich aus Benzol leicht umkrystallisiren und bildet dicke, stahlblaue Blätter oder Nadeln, welche bei 154—155° schmelzen; in alkoholischer Lösung geht es wieder in Oxychinon über. Zinnchlorür führt die Reduction weiter, das anfangs entstehende Oxychinhydron geht nach und nach in Lösung und beim Erkalten krystallisirt das Oxyhydrochinon in feinen langen Nadeln aus. Dieselben schmelzen rasch ausgepresst und getrocknet bei 72—73°, sind im trockenen Zustande ziemlich beständig, verwandeln sich aber bei Gegenwart von Wasser und Alkohol wieder rasch in Oxychinon. Noch energischer wie Zinnchlorür wirkt Jodwasserstoffsäure; es genügt das Oxychinon einige Zeit damit zu kochen, um es in Oxyhydrochinon überzuführen [1]).

Verhalten des Chinons gegen Ammoniak.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chinons mit Ammoniak, so nimmt dieselbe sehr bald eine rothe Farbe an, und bei hinlänglicher Concentration scheiden sich nach einiger Zeit schöne, rothe Krystalle einer stickstoffhaltigen Verbindung ab. Die abgegossene Flüssigkeit enthält noch viel derselben, man fällt mit Wasser aus und krystallisirt einige Mal aus Alkohol um. In der wässerigen Lösung ist das Ammonsalz des Oxychinons in geringer Menge enthalten.

Die Verbindung krystallisirt in breiten, flachen, glänzenden Krystallblättern von schön rubinrother Farbe; sie schmilzt bei 173.5—174°, die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch; in höherer Temperatur ist sie unzersetzt flüchtig und liefert ein aus schönen, rothen Blättchen bestehendes Sublimat. In Aether und in Benzol ist der Körper ziemlich leicht löslich, in Chloroform sehr leicht löslich, weniger löslich in Petroläther, in kaltem Alkohol und Eisessig. Natronlauge verwandelt ihn unter Entwicklung von NH_3 in Oxychinon.

Die Analyse führte zu der empirischen Formel: $C_{16}H_{11}O_2N$.

	Gefunden			Berechnet
C	77.06	76.92	76.28 pCt.	77.11 pCt.
H	4.96	5.16	4.83 - [2])	4.42 -
N	5.79	—	— -	5.62 -

Obige Formel kann in verschiedener Weise interpretirt werden; man kann annehmen, dass 1 H durch NH_2 vertreten ist: $C_{16}H_9(NH_2)O_2$, man kann aber auch an eine Addition von NH denken:

---

[1]) Auch das Chinon wird von Zinnchlorür und von Jodwasserstoffsäure in ein Hydrochinon, welches bei etwa 92—93° schmilzt, übergeführt; es bildet feine, farblose Nadeln, welche sich leicht in Chinon verwandeln.

[2]) Anal. I und II sind mit chroms. Blei ausgeführt, wodurch wir allein vollständige Verbrennung erzielen konnten. III im offenen Rohr der sicheren Wasserstoffbestimmung wegen. Der Stickstoff ist nach Dumas bestimmt worden.

$$C_{16}H_{10}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}NH.$$

In beiden Fällen ist es schwer, sich über den Verbleib der beiden H-Atome Rechenschaft zu geben; Gasentwicklung findet nicht statt, der Wasserstoff kann also nur reducirend gewirkt haben, während wir im Gegentheil eine gleichzeitige Oxydation (Bildung von Oxychinon) beobachtet haben. Diese letztere Beobachtung liess nun noch eine dritte Formel mit in den Kreis der Betrachtung ziehen, die Formel:

$$C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{matrix}O\\NH,\end{matrix}\right.$$

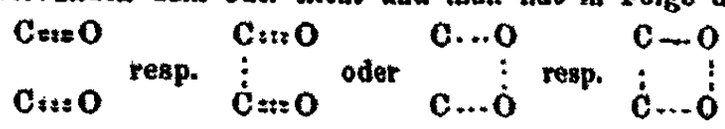
unter gleichzeitiger Oxydation wird ein Chinonsauerstoff gegen den Rest NH ausgetauscht und ein Oximidochinon gebildet. Zur Prüfung dieser drei am nächsten liegenden Formeln haben wir die Verbindung mit Essigsäureanhydrid erhitzt; Formel I und II konnten nur eine Monacetylverbindung liefern, bei Formel III war dagegen die Bildung eines Diacetylderivat zu erwarten. Die Einwirkung verläuft bei 150—160° ziemlich glatt, man erhält eine aus heissem Alkohol in langen, glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 200—201° schmilzt. In Chloroform und Benzol ist dieselbe leicht löslich; in Petroläther, Aether und Alkohol, selbst in der Hitze, schwer löslich, ebenso in kaltem Eisessig, leichter in heissem. Die Analyse ergab: 72.17 pCt. C, 5.25 pCt. H; 72.30 pCt. C, 5.37 pCt. H; die N-Bestimmung verunglückte. Für eine Monacetylverbindung berechnet sich: 74.22 C und 4.46 H, für eine Diacetylverbindung 72.07 C und 4.5 H. Demnach liegt ein Diacetylderivat vor und die Formel III, nach welcher sich die Verbindung vom Oxychinon und nicht vom Chinon ableitet, muss adoptirt werden. In der That kann daraus in glatter Reaction Oxychinon dargestellt werden; dass dieses durch Alkali möglich ist, wurde schon oben erwähnt, doch beweist diese Umsetzung nichts, da sie auch bei einem Chinonderivat eintreten würde. Man kann aber dasselbe Ziel durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140—150° erreichen; die Spaltung verläuft glatt und man erhält das Oxychinon mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. In niedrigerer Temperatur wirkt die Salzsäure nicht ein, beim Kochen löst sie die Imidoverbindung zu einer rothen Flüssigkeit und lässt sie beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausfallen. Umgekehrt haben wir aber vom Oxychinon nicht zu der Imidoverbindung gelangen können; bei Temperaturen bis zu 100° wird das Oxychinon weder von wässerigem, noch von alkoholischem Ammoniak verändert, bei 140—150° tritt Umsetzung ein, doch haben wir bis jetzt nur harzige Produkte erhalten können.[1])

[1]) Die aus den Chinonen durch Einwirkung von NH_3 entstehenden Verbindungen verdienen, wie mir scheinen will, und worauf auch schon G. Schultz (d. Ber. X, 1791) hingewiesen hat, ein regeres Interesse, als ihnen bisher zu Theil

Die Leichtigkeit, mit welcher sich das Chinon in ein Oxychinon verwandelt, sowie die stark saure Natur dieses letzteren erscheinen auffallend; allerdings zeigen andere Chinone, wie das Thymochinon und Naphtachinon ein ähnliches Verhalten, aber bei diesen Chinonen kann die Ursache in der Anhäufung der O-Atome innerhalb des Benzolringes gesucht werden. Bei unsern Chinonen können aber derartige Gründe nicht geltend gemacht werden, wenn man den als Aus-

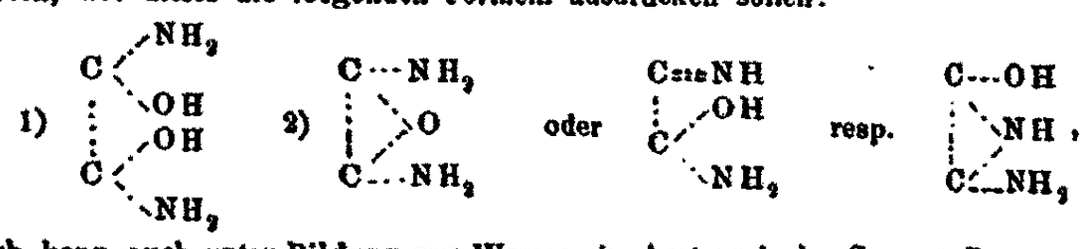
---

geworden ist; es wäre nicht unmöglich, dass sich durch ein eingehendes Studium derselben ein Material herbeischaffen liesse, welches die Frage nach der Bindung der Sauerstoffatome in den Chinonen zu entscheiden erlaubte. Zur Zeit stehen sich bekanntlich zwei hierauf bezügliche Ansichten gegenüber (vergl. bes. Fittig Ann. Ch. 180, 28; Gräbe ebend. 167, 168 und diese Ber. VII, 782); nach der einen enthalten die Chinone die Gruppe: C···O···O···C, nach der andern kommt eine derartige Gruppirung nicht vor; die Sauerstoffatome stehen nicht mit einander in Verbindung, sondern sind ganz an C gebunden. Die Chinone enthalten nach dieser Ansicht zwei Carbonylgruppen C:::O. Die den O tragenden C-Atome können nun unter einander verbunden sein oder nicht und man hat in Folge dessen:

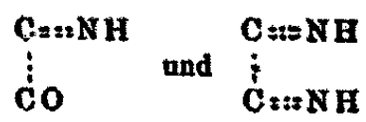


in den Chinonen anzunehmen.

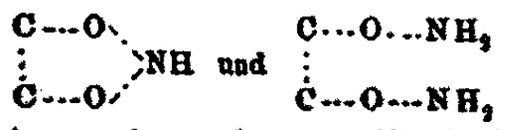
Diesen Gruppen gegenüber, welche sich ganz wesentlich durch die Stellung der Sauerstoffatome unterscheiden, sollte sich NH_3 verschieden verhalten. Bei dem Vorhandensein von zwei Carbonylgruppen, gleichgültig, ob dieselben verbunden sind oder nicht, ist eine Addition mit oder ohne späteren Austritt von Wasser zu erwarten, wie dieses die folgenden Formeln ausdrücken sollen:



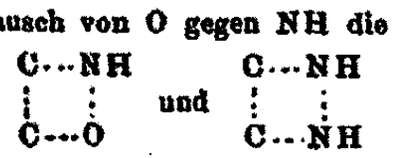
doch kann auch unter Bildung von Wasser ein Austausch des Sauerstoffs gegen NH stattfinden:



Enthalten dagegen die Chinone kein Carbonyl, so kann eine Addition in dem obigen Sinne nicht vor sich gehen, nur unter Abspaltung von H_2 könnte eine Aneinanderlagerung eintreten:



während bei etwaigem Austausch von O gegen NH die Gruppen:



sich bilden könnten, welche mit den aus dem Carbonyl entstehenden nicht ohne Weiteres identificirt werden dürfen.

Aus dem, was bis jetzt über die Einwirkung von Ammoniak auf Chinone bekannt geworden ist, lassen sich fast gar keine weiteren Schlussfolgerungen ziehen. Das Anthrachinon, in welchem jetzt wohl allgemein zwei CO-Gruppen angenommen worden, scheint mit Ammoniak überhaupt nicht zu reagiren, während bei den ge-

gang dienenden Kohlenwasserstoff als das Diphenylderivat eines ringförmigen Kohlenwasserstoffs C_4H_4, als

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}C_4H_2$$

betrachtet; für das Chinon bleibt dann nur die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}C_4O_2\ ^{1)},$$

da es wenig wahrscheinlich ist, dass die Chinonbildung innerhalb einer der beiden Phenylgruppen erfolgt. Die beiden O-Atome stehen also in der Seitenkette und sollten eigentlich keinen Einfluss auf die H-Atome in den Benzolresten haben. Es fragt sich nun allerdings, ob obige Formel, so nahe sie auch liegt, ohne Weiteres für den

---

wöhnlichen Chinonen, welche sich in vielen Beziehungen vom Anthrachinon unterscheiden, Reaction beobachtet worden ist, doch sind die hierbei entstehenden Verbindungen so gut wie unbekannt. Wie im Anthrachinon, so werden auch in dem, den gewöhnlichen Chinonen entschieden sehr nahe stehenden Phenanthrenchinon zwei Carbonylgruppen angenommen (Fittig l. c.), nur dass dieselben hier in Bindung stehen, und doch zeigt das Phenanthrenchinon ein ganz anderes Verhalten wie das Anthrachinon: mit Ammoniak giebt es nach Anschütz und Schultz (d. Ber. X, 21) eine Verbindung, welche, die Carbonylgruppen vorausgesetzt,

$$= \begin{matrix}C_6H_4\cdots CO\\ \vdots \qquad\quad \vdots\\ C_6H_4\cdots CNH\end{matrix}$$

sein dürfte.

Diese Auffassung des Phenanthrenchinons bringt dasselbe in sehr nahe Beziehung zum Benzil .

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdots CO\\ \vdots\\ C_6H_5\cdots CO\end{matrix},$$

und in der That scheint das Benzil nach den Versuchen von Laurent ganz ebenso mit NH_3 zu reagiren wie das genannte Chinon, es giebt unter H_2O Austritt den Körper $C_{14}H_{11}ON$, welcher als

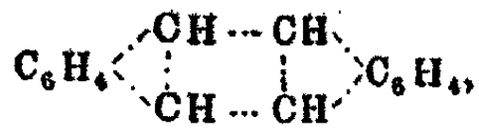
$$\begin{matrix}C_6H_5\cdots CO\\ \vdots\\ C_6H_5\cdots CNH\end{matrix}$$

betrachtet werden kann, dann aber ein analoges Verhalten zeigen sollte wie das Phenanthrenderivat.

Ob dieses wirklich der Fall ist, müssen eingehendere Versuche entscheiden, Speculationen können hier zu Nichts führen; immerhin schien mir der Hinweis auf die erwähnten Beziehungen nicht überflüssig zu sein, da G. Schultz augenblicklich mit der Untersuchung von Chinonaminen beschäftigt ist, vorläufig allerdings solcher, welche für die angeregten Fragen wahrscheinlich ohne Bedeutung sind. Dass bei einigen Chinonen zu demselben Zweck an Stelle von Ammoniak Monamine oder auch Diamine angewendet werden können oder müssen, braucht wohl nicht weiter ausgeführt zu werden. Ich behalte mir natürlich vor, das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ in der angedeuteten Richtung genauer zu untersuchen und werde vielleicht zur Vergleichung das eine oder das andere Chinon mit in den Kreis der Untersuchung hineinziehen, soweit ich dieses ohne mit der Arbeit von Schultz zu collidiren erreichen kann. Th. Z.

[1]) Wir schreiben die Formeln in dieser Weise, da wir vorläufig die Stellung der beiden Phenylgruppen und damit auch der Chinonsauerstoffe unentschieden lassen müssen.

Kohlenwasserstoff angenommen werden darf, ob nicht bei der Bildung desselben aus 2 Mol. Phenylglycol resp. Phenylacetaldehyd die Condensation in andrer Weise stattfinden kann, wie in der S. 1406 besprochenen. Diese Frage muss bejaht werden; es können sich auch die Phenylgruppen daran betheiligen, und man gelangt dann zu der Formel:



$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH \cdots CH \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH \cdots CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4,$$

aus welcher sich leicht ein Chinon und ein Oxychinon ableiten lassen, 2 At. H aus dem Ring C_4H_4 werden durch 2 O und 1 At. H durch OH ersetzt, die saure Natur des Oxychinons ist verständlich.

Wir haben nun einige Versuche angestellt, um die angeregte Frage aufzuklären; die Resultate derselben sprechen ganz entschieden gegen die Annahme der letzten Formel, sie sind aber auch nicht mit der zuerst erwähnten völlig in Einklang zu bringen. Wir haben den Kohlenwasserstoff, das Chinon und das Oxychinon durchgreifenden Oxydationen unterworfen; der Kohlenwasserstoff, welcher von Chromsäure glatt in ein Chinon verwandelt wird, geht beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure langsam in Benzoësäure über, ebenso verhält sich das Chinon, welches durch die erwähnte Oxydationsmischung verhältnissmässig leicht zu Benzoësäure oxydirt wird; in beiden Fällen entsteht nahezu die berechnete Menge Säure. Auch gegen übermangansaures Kali verhält sich das Chinon ähnlich, doch entsteht hier noch in geringer Menge eine zweite Säure, deren Bildung auf theilweise Ueberführung des Chinons in Oxychinon beruhen muss, da sie in grösserer Quantität sich bei der Oxydation dieses letzteren bildet.

Diese Resultate stimmen mit der Auffassung des Kohlenwasserstoffes als

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} C_4H_4,$$

was sich von den bei der Oxydation des Oxychinons erhaltenen nicht sagen lässt. Auch bei diesem Körper haben wir mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und mit übermangansauren Kali oxydirt; in beiden Fällen entsteht Benzoësäure (etwa die Hälfte von der beim Chinon erhalten) neben ziemlich viel einer andern Säure, welche alle Eigenschaften der Phtalsäure zeigte, während wir eine Oxybenzoësäure erwartet hatten. Die Säure ist in Wasser löslich, in Chloroform fast unlöslich, schmilzt bei 192—195°, sublimirt in langen, feinen Nadeln, welche bei 127.5—128° schmelzen, in Chloroform löslich sind und durch Wasser wieder langsam in die höher schmelzende, in Choroform unlösliche Säure übergeführt werden. Genau so verhält sich aber die Phtalsäure. Die Bildung dieser Säure ist nicht leicht zu erklären, möglicherweise muss sie auf die vorhergehende Bildung

einer Oxybenzoësäure zurückgeführt werden, welche ihrerseits unter Aufnahme von CO_2 — durch Oxydation der übrigen C-Atome entstanden — in eine zweibasische Säure übergeht. Ein directer Versuch mit Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure hat kein geradezu negatives Resultat ergeben; die Salicylsäure lieferte allerdings so gut wie nichts; die Parasäure dagegen eine sehr hoch schmelzende Säure, welche sich der Isophtalsäure nicht unähnlich verhält und weiter untersucht zu werden verdient.

Nach diesen Oxydationsversuchen dürfen wir wohl, wenn auch die Bildung der Phtalsäure noch zu erklären bleibt, die oben für den Kohlenwasserstoff gebrauchte Formel vorläufig beibehalten.

---

522. O. Stöckenius: Ueber einige Derivate der Phenylessigsäure. Phenylamidoessigsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 13. November.)

Aus der Phenylessigsäure $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots COOH$ sind bis jetzt, obgleich diese Säure ähnlich der Essigsäure als Hauptrepräsentant einer ganzen Reihe von Säuren gelten kann, verhältnissmässig wenig Derivate dargestellt worden; namentlich sind unsere Kenntnisse der durch Substitution in der Seitenkette entstehenden Abkömmlinge gering, sie beschränken sich auf Chlor-, Brom- und Hydroxylderivate, stickstoffhaltige Abkömmlinge (Phenylamidoessigsäure etc.) sind noch nicht dargestellt worden. Ich habe nun einige Versuche angestellt, um diese Lücken auszufüllen und vorläufig die durch Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminen, von Anilin und Toluidin, auf Phenylbromessigsäure sich bildenden Körper untersucht, später sollen auch die durch primäre Amine der Fettreihe, sowie die durch secundäre und tertiäre Amine sich bildenden untersucht werden.

Ich theile zunächst die bei Einwirkung von NH_3 auf Phenylbromessigsäure erhaltenen Resultate mit; bei dieser Reaction, welche in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen verläuft und in wässriger oder alkoholischer Lösung vorgenommen werden kann, bildet sich als Hauptprodukt Phenylamidoessigsäure, als Nebenprodukt Mandelsäure.

Phenylamidoessigsäure[1]) $C_6H_5CH(NH_2)COOH$. Die Darstellung gelingt am besten durch Erhitzen der gebromten Säure mit dem 3fachen Gewicht wässrigen Ammoniaks (0.900 spec. Gew.)

---

[1]) Ich habe für diese Verbindungen keinen anderen Namen wählen können, obgleich mit demselben schon ein anderer Körper $CH_2(NH.C_6H_5)COOH$ (Phenylglycocol) bezeichnet worden ist; letzterer würde jetzt als Anilidoessigsäure zu bezeichnen sein.

auf 100—110°, Eindampfen der klaren Flüssigkeit zur Trockene und Ausziehen des Bromammoniums und mandelsauren Ammons mit Wasser.

Die Phenylamidoessigsäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass sie daraus nicht umkrystallisirt werden kann; man reinigt sie am besten durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und vorsichtiges Ausfällen mit verdünnter Salzsäure. Sie bildet weisse, permutterglänzende Blättchen und Schuppen, die in höherer Temperatur ohne zu schmelzen unter theilweiser Zersetzung sublimiren. In Säuren, mit Ausnahme der schwächeren, organischen Säuren ist sie löslich, ebenso in den kaustischen und kohlensauren Alkalien, in Ammoniak und in Barytlösung; von den entstehenden Verbindungen sind aber nur die mit starken Säuren isolirbar; die Alkaliverbindungen und die Barytverbindungen scheinen nur bei Gegenwart von viel Alkali bestehen zu können. Mit Salzen geht die Phenylamidoessigsäure keine Verbindungen ein, nur aus dem HCl-Salz und Platinchlorid erhielt ich ein wenig beständiges Doppelsalz; die genannte Säure verhält sich also in vielen Beziehungen abweichend von der Amidoessigsäure; sie ist chemisch viel indifferenter.

Von den Verbindungen mit Säuren habe ich folgende dargestellt:

Chlorwasserstoffsalz, $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$, HCl, krystallisirt in schönen, farblosen, glänzenden, orthorhombischen Prismen mit Pyramiden- und Domenflächen. Durch wenig Wasser wird das Salz trübe, es scheidet sich Amidoessigsäure aus, beim Erhitzen tritt dann wieder Lösung ein, doch reagirt diese Lösung sauer. In Alkohol ist das Salz löslich.

Salpetersäuresalz krystallisirt entweder in hellen, dünnen Nadeln oder in grösseren, wasserhellen, tafelförmigen Krystallen. Es ist gegen Wasser etwas beständiger wie das salzsaure Salz, wird aber von Alkohol zerlegt.

Schwefelsäuresalz, $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$, H_2SO_4, bildet kleine, wasserhelle Blätter oder auch Tafeln, welche wie die vorigen von Wasser zerlegt werden. Ein zweites Salz, auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Amidoverbindung enthaltend, konnte nicht dargestellt werden.

Oxalsäuresalz, $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$, $C_2O_4H_2$, wird aus stark sauren Lösungen in asbestartigen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten; weniger saure Lösungen liefern das Salz in breiten, blättrigen oder tafelförmigen Krystallen.

Phosphorsäuresalz, $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$, H_3PO_4, gleicht im Aeussern der Schwefelsäureverbindung.

Andere Verbindungen habe ich bis jetzt trotz vielfacher Versuche nicht darstellen können. Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken nicht substituirend ein; bei Anwendung des ersteren erhält man nach dem Verjagen des Acetylchlorids in der Regel das salzsaure Salz.

Mit Essigsäureanhydrid auf 140—150° erhitzt, findet Bildung von harzigen Produkten statt.

Eine merkwürdige Umsetzung erleidet die Verbindung durch PCl_5, neben einem harzigen Körper tritt Bildung von Bittermandelöl ein, welches durch Geruch und Ueberführung in Benzoësäure erkannt wurde. Leidlich glatt wirkt salpetrige Säure auf die in Wasser vertheilte Säure ein, neben etwas Benzoësäure entsteht eine reichliche Menge Mandelsäure.

---

523. C. Böttinger: Dissociation des Salmiaks; ein Vorlesungsversuch.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in höherer Temperatur erfolgende Dissociation des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure veranschauliche ich in der folgenden, einfachsten Weise.[1])

Der Apparat besteht aus einer gewöhnlichen Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase. Die Kugel wird mit etwas Salmiak beschickt, alsdann die Röhre gegen die Horizontale geneigt, und in das nach oben gerichtete Ende der Röhre ein Streifchen rothes, in das nach unten gerichtete Ende der Röhre ein Streifchen blaues Lackmuspapier eingeführt. Wird der Salmiak erhitzt, so entweicht das durch die Zersetzung entstandene spec. leichte Ammoniak aus der obern Oeffnung der Röhre und bläut den dort befindlichen Streifen Lackmuspapier, während die spec. schwere Salzsäure nach unten sinkt und den blauen Streifen Papier röthet.

Der Versuch gelingt jedesmal, wenn die Röhre eine bestimmte Neigung gegen die Horizontale erlangt hat, im andern Fall entweichen Ammoniak und Salzsäure nacheinander aus einer Oeffnung der Röhre und geben sich durch die resp. Färbungen des Lackmuspapiers zu erkennen.

Braunschweig, 6. November 1878.

---

524. Erich Harnack: Ueber den pharmakologisch wirksamen, basischen Bestandtheil der Ditarinde (Alstonia s. Echites scholaris).

(Eingegangen am 13. November.)

Die von O. Hesse[2]) kürzlich publicirten „Notizen über einige Chininsurrogate“ geben mir Veranlassung, über die chemischen Eigenschaften des wirksamen Bestandtheils der Ditarinde, soweit ich die-

[1]) Ob dieser Versuch, den ich vor drei Jahren ausgeführt und meinen Freunden mitgetheilt habe, auch anderwärts gezeigt wird, ist mir nicht bekannt.

[2]) Hesse, diese Berichte XI., 1546.

selben habe feststellen können, kurz zu berichten. Der Name „Ditaïn", welchen ich für die Substanz gewählt, ist zur Bezeichnung eines aus der Rinde gewonnenen, chemischreinen Körpers noch nicht verwendet worden.

Das von Grupe[1]) hergestellte, als Ditaïn bezeichnete Präparat war kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge, wie es denn auch Hildwein[2]) und Gorup-Besanez[3]) gelungen ist, verschiedenartige Substanzen aus demselben zu isoliren. Der Umstand, dass für das Grupe'sche Extract die Bezeichnung „Ditaïn" früher die geläufige war, hat Hesse, dem das Original meiner Abhandlung über den wirksamen Bestandtheil der Ditarinde[4]) nicht zugänglich gewesen zu sein scheint, offenbar zu der Annahme geführt, ich hätte meine Untersuchungen mit dem Grupe'schen Extracte angestellt, während ich nur mit einem schön krystallisirenden, durchaus einheitlichen Körper gearbeitet habe. Die Bemerkung von Hesse[5]): „Dieses Extract wirkt nun nach den Versuchen von Harnack wie Curare; u. s. w." ist irrthümlich und in dem angegebenen Sinne zu modificiren.

Das Material, welches mir zu Gebote stand, verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn E. Merck in Darmstadt. Das von ihm dargestellte Präparat[6]) war eine weisse, lockere Substanz, welche aus feinen, nadelförmigen Krystallen bestand und die salzsaure Verbindung einer Base war. Die letztere, welche sich durch Behandeln des Salzes mit Silberoxyd oder mit concentrirter Natronlauge abscheiden lässt, bezeichne ich als krystallisirtes Ditaïn; in Aether löst sich dasselbe nur schwierig auf, während seine Salze darin unlöslich sind.

Dieses Verhalten des Ditaïns ist, glaube ich, der Grund, weshalb Jobst und Hesse[7]) zu der Annahme gelangten, die Ditarinde enthalte zwei Alkaloide, von welchen sie das eine, in Aether lösliche, „Ditamin" nannten, das andere, in Aether unlösliche, als „Echitamin" bezeichneten. Die Eigenschaften, welche Jobst und Hesse vom „Ditamin" angeben, beweisen, dass es mit dem Ditaïn identisch ist.

Ueberhaupt fand ich in der Ditarinde nur eine Base, das krystallisirte Ditaïn. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Aether gelingt es nicht, die Base aus dem alkalisch gemachten Rindenextracte vollständig in Aether überzuführen. Ich habe stets einen Theil in

---

[1]) Grupe, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1873, p. 249.

[2]) Hildwein, Hager's pharm. Centralhalle 1873, No. 26. — N. Repertor. d. Pharm. 22 (1873) p. 561.

[3]) Gorup-Besanez, Liebig's Anal. 176 (1875), p. 88.

[4]) „Ueber die pharmakologischen und chemischen Eigenschaften des Ditaïns." Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. VII. (1877), p. 126 ff.

[5]) Hesse, l. c. p. 1548.

[6]) Das Präparat war von Hrn. Merck i. J. 1876 in London ausgestellt worden.

[7]) Jobst und Hesse, Liebig's Anal. 176, p. 326, u. 178, p. 49.

der ätherischen Lösung, den anderen und zwar grösseren Theil im Rückstande gefunden, das Ausschütteln des Extracts mit Aether in alkalischer Lösung verringert daher nur die Ausbeute. Aus dem sorgfältig gereinigten alkoholischen Auszuge der Rinde habe ich das Ditaïn, abweichend von dem von Merck eingeschlagenen Wege, am zweckmässigsten durch Fällen mittels Phosphowolframsäure isoliren und rein darstellen können.

Das freie Ditaïn löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzin, Aether und Petroleumäther auf, die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Base hat, namentlich im amorphen, nicht völlig reinen Zustande, Neigung sich zu zersetzen, was sich durch auftretende Färbungen kundgiebt. Die salzsaure Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Chloroform und Aether unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral und schäumt leicht. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren kann das Salz in langen, glänzenden Nadeln oder Säulen gewonnen werden. Die Krystalle schmelzen nicht ohne gleichzeitige Zersetzung und Abscheiden von Kohle; beim Erhitzen mit Alkali entsteht ein starker, aromatischer Geruch, welcher auffallend an den des Dimethylanilins erinnert.

In Berührung mit conc. H_2SO_4 färbt sich das Salz tiefroth, mit conc. HNO_3 zuerst grün, dann ebenfalls roth. Die Lösung des Ditaïnsalzes wird durch Bleiessig bei Gegenwart von Ammoniak gefällt, ausserdem bringen alle sogen. Alkaloïdreagentien charakteristische Fällungen hervor.

Das Salz hält Kupferoxyd bei Alkaliüberschuss in Lösung, reducirt jedoch auch beim Erwärmen nicht; dagegen wird durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure ein Körper abgespalten, der Kupferoxyd beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali reducirt.

Das Ditaïn ist demnach den basischen Glycosiden zuzurechnen.

Die Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten, salzsauren Verbindung ergab:

	C	H	N	Cl
	62.60	7.42	6.29	8.42
	62.42	7.40		8.43
Mittel:	62.51	7.41	6.29	8.43

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$C_{22}H_{30}N_2O_4,HCl.$$

		Berechnet	Gefunden
C_{22}	264	62.48	62.51
H_{31}	31	7.34	7.41
N_2	28	6.62	6.29
O_4	64	15.15	(15.36)
Cl	35.5	8.41	8.43
	422.5	100.00	100.00

Die Verbindung ist, der Formel und den Eigenschaften entsprechend, ein neutrales Salz; wahrscheinlich ist das Ditaïn, wie die Diamine überhaupt, auch saure Salze zu bilden im Stande.

Für den Fall, dass die Formel $C_{22}H_{30}N_2O_4$ der Zusammensetzung des freien Ditaïns entspricht, ist eine Abspaltung von Zucker aus dem Molekül nur unter Aufnahme von wenigstens zwei Atomen O, demnach von zwei Molekülen H_2O möglich; der sich abspaltende, stickstoffhaltige Körper wäre dann sauerstofffrei. Der Vorgang könnte z. B. in folgender Weise gedacht werden:

$$C_{22}H_{30}N_2O_4 + (H_2O)_2 = C_6H_{12}O_6 + (C_8H_{11}N)_2.$$

Es gelang jedoch nicht, die Natur des stickstoffhaltigen Spaltungsproduktes, dessen Auftreten wahrscheinlich den erwähnten, charakteristischen Geruch nach Dimethylanilin ($C_8H_{11}N$) bedingt, mit Sicherheit festzustellen; ich erhielt nur eine geringe Menge eines flüssigen, gelb gefärbten, in Wasser schwer, in Salzsäure leicht löslichen Körpers, der mit Platinchlorid ein sehr leicht zersetzliches Doppelsalz bildete. Eine genauere Untersuchung war, da mein Material für diesen Zweck nicht hinreichte, unmöglich.

Auch durch die Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Ditaïn wurde ein eigenthümliches Zersetzungsprodukt, eine prächtig carminroth gefärbte, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Base gewonnen, deren leicht lösliche, schön roth gefärbte, salzsaure Verbindung ungemein zersetzlich war; auch das mit Goldchlorid gebildete Doppelsalz zersetzte sich sehr schnell.

Die Wirkungen, welche das krystallisirte Ditaïn im Organismus gewisser Wirbelthiere hervorruft, stimmen, wie von mir bewiesen worden ist, vollkommen mit denen des Curares überein.

---

525. Friedr. Clausnizer: Ueber Schwefelselenoxytetrachlorid.[1])

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

Von H. Rose existiren mehrere Angaben über Doppelverbindungen, welche derselbe erhalten hat durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloride, unter anderen auf die des Schwefels[2]) und des Selens.[3]) Er erhielt so meist Verbindungen von sehr complicirter Zusammensetzung. Millon, Carius und zuletzt Michaelis[4]) sind nun auf ganz verschiedenen Wegen bei ihren Untersuchungen

---

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation. Tübingen 1878.

[2]) Berz. J. B. 19, 20; Pogg. Ann. 44, 291 und ferner: J. B. 1852, 350; Pogg. Ann. 85, 510.

[3]) Pogg. Ann. 44, 315; Berz. J. B. 19, 204.

[4]) Carlsruher Habilitationsschrift. Giessen 1873.

über Schwefeloxychloride zu einem und demselben festen Körper von der einfachen Zusammensetzung $S_2O_3Cl_4$ „Schwefeloxytetrachlorid" gelangt, und zwar hat ihn Michaelis nicht nur in beliebig grossen Mengen durch Einwirkenlassen von Sulfurylhydroxylchlorid auf Schwefeltetrachlorid, sondern auch, freilich nur in kleinen Mengen, durch Behandlung des Schwefelchlorids mit einer concentrirten Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure (ähnlich der Rose'schen Darstellungsmethode) bekommen, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass Rose's Körper nur durch Schwefelsäureanhydrid verunreinigtes Schwefeloxytetrachlorid war.

Durch Behandlung von Selenchlorid mit Schwefelsäureanhydrid bekam H. Rose einen Körper von der Zusammensetzung: $2(SCl_6, 5SO_3)$, $5(SeCl_4 + SeO_2)$, von dem schon Berzelius[1]) vermuthete, es sei „schwefelsaures Selenchlorid" SO_3SeCl_4, verunreinigt durch „anhängende Schwefelsäure".

Diese Vermuthung durch Reindarstellung und nähere Untersuchung zu bestätigen, war meine Absicht.

Ich ging nicht, wie Rose, vom Schwefelsäureanhydrid aus, sondern wie Michaelis bei Darstellung der analogen Schwefelverbindung vom Sulfurylhydroxylchlorid und liess dies auf Selentetrachlorid einwirken; letzteres stellte ich am zweckmässigsten dar durch Erhitzen reinen Selens im kürzeren Stück einer an einer Stelle verengten Röhre im trockenen Chlorstrom und Sublimation in das längere, möglichst weite Rohrstück, das Sulfurylhydroxylchlorid nach dem Vorschlag von Michaelis durch Behandeln concentrirter Schwefelsäure gleichzeitig mit Phosphorchlorür und Chlor; seinen Siedepunkt fand ich abweichend von den bisherigen Angaben zu 150—151° bei 726 mm Barometerstand.

Ein Versuch zur Doppelverbindung $ClSO_2 \cdots O \cdots SeCl_3$ zu gelangen durch Einleiten von Chlor in Sulfurylhydroxylchlorid, in welchem sich Selen theils gelöst, theils suspendirt befand, misslang; ebensowenig führte Hindurchleiten trockenen Chlors durch ein Gemisch von Selenchlorür und Sulfurylhydroxylchlorid (welche sich nebenbei bemerkt schon für sich theilweise umsetzten) zu einem brauchbaren Resultat. Dagegen erhielt ich die Verbindung durch Erwärmen eines Gemisches von Selenchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid bis zur vollständigen Lösung des ersteren (ich hatte auf 1 Mol. Gew. $SeCl_4$ 2 Mol. Gew. SO_3ClH nöthig, das überschüssig zugesetzte Sulfurylhydroxylchlorid ist nothwendig zur vollständigen Beendigung der Reaction und dient nur als Lösungsmittel). Beim Erkalten erstarrt die in der Wärme gelbe bis rothbraune Lösung zu einem aus feinen,

[1]) Lehrbuch, 5. Aufl., 2, 219.

weissen, meist radialfasrig gruppirten Nädelchen bestehenden Krystallkuchen.

Die Analyse der von anhängendem Sulfurylhydroxylchlorid durch Trocknen zwischen Thonplatten über Schwefelsäure befreiten Verbindung lieferte die Zahlen:

	Berechnet für SO_2SeCl_4	Gefunden
S	10.63 pCt.	10.82 pCt.
Cl	47.17 -	46.15 -
Se	26.24 -	26.60 -

Der Bildungsprocess lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$SO_2Cl(OH) + SeCl_4 = ClSO_2 \cdots O \cdots SeCl_3 + ClH.$$

Die neue Verbindung ist in ihrem Aeusseren ähnlich der analogen Schwefelverbindung, zeigt aber doch wesentliche Unterschiede von dieser in ihrem Verhalten; sie zerfliesst zwar ebenso rasch an feuchter Luft wie jene, zersetzt sich aber bei Luftabschluss nicht von selbst bei längerer Aufbewahrung und erleidet keine Zersetzung durch Erwärmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°, ihr Siedepunkt bei 183°. Concentrirte Schwefelsäure wirkt kaum auf die Verbindung zersetzend ein. Eine nach Dumas ausgeführte Dampfdichtebestimmung lieferte bei 209° die Zahl: d = 3.362 anstatt der berechneten: d = 10.426; es findet somit Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,SO_3SeCl_4 = 2\,SO_3 + Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2.$$ [1])

---

526. Friedrich Clausnizer: Ueber weitere Bildungsweisen des Schwefelselenoxytetrachlorids.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

Die Erscheinung, dass conc. Schwefelsäure auf Schwefelselenoxytetrachlorid kaum zersetzend einwirkt[2]), legte mir den Gedanken nahe, es möchte sich die Darstellung dieser Verbindung auch aus Pyroschwefelsäure und Selentetrachlorid mit Umgehung des Sulfurylhydroxylchlorids bewerkstelligen lassen. Bei Anwendung richtiger Mengenverhältnisse (1 Mol. auf 1 Mol.) löste sich das Selentetrachlorid beim Erwärmen, und es krystallisirte beim Erkalten die Doppelverbindung aus, welche sich wie bei Verwendung des Sulfurylhydroxylchlorids leicht von anhängender Flüssigkeit befreien liess. (Ein Gehalt

---

[1]) Eine Dampfdichtebestimmung meines Selenchlorids zeigte mir bei 218° die Dampfdichte: d = 8.922 anstatt der berechneten: d = 7.63, also findet hier Dissociation statt, und zwar wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2.$$

[2]) Siehe vorhergehende Mittheilung.

der Pyroschwefelsäure an überschüssigem SO_3 verhindert oder verzögert wenigstens die Krystallisation des Schwefelselentetrachlorids.) Die Reaction ist einfach folgende:

$$S_2O_7H_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_4H_2.$$

Auch Schwefelsäure und Selentetrachlorid (ca. gleiche Volumina), zusammen erwärmt, lieferten mir die Doppelverbindung, welche in diesem Falle nicht auskrystallisirte, aber doch durch Destillation in freilich unscheinbarer Gestalt als wachsähnliche Masse erhalten werden konnte. Die Reaction verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung:

$$3SeCl_4 + 2SO_4H_2 = SeO_2 + 2SO_3SeCl_4 + 4ClH,$$

ein Theil des Selenchlorids wirkt auch nur anhydridisirend nach den Gleichungen:

$$SeCl_4 + 2SO_4H_2 = SeOCl_2 + S_2O_7H_2 + 2ClH$$

und

$$SeOCl_2 + 2SO_4H_2 = SeO_2 + S_2O_7H_2 + 2ClH.$$

Pyrosulfurylchlorid und Selentetrachlorid im Verhältniss 2 Mol. auf 1 Mol. zusammen erwärmt, geben ebenfalls Schwefelselenoxytetrachlorid; Pyrosulfurylchlorid wird hier im Ueberschuss zugesetzt, weil als Lösungsmittel nöthig. Der Process ist folgender:

$$S_2O_5Cl_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_2 + Cl_2.$$

Da die Affinität des Sauerstoffs zum Selen kleiner, die des Chlors grösser als die Affinitäten dieser Körper zum Schwefel [1]), so lassen sich noch eine Anzahl Bildungsweisen des Schwefelselenoxytetrachlorids denken. Oxychlorid und Oxyd des Selens haben immer die Neigung ihren Sauerstoff gegen Chlor der Schwefeloxychloride umzutauschen.

Sulfurylchlorid [2]) und Selenoxychlorid [3]) z. B. wirkten zwar in der Kälte nicht auf einander ein, wenigstens nicht in der gewünschten Weise, sie vermischten sich zur grüngelben Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen würfelähnliche Kryställchen von Selenchlorid abschieden; nachdem ich aber das Flüssigkeitsgemisch im Einschmelzrohr einige Stunden auf 170—180° erhitzt hatte, war die ganze Masse krystallinisch fest geworden und in die Doppelverbindung umgesetzt. Die Reaction ist folgende:

$$SO_2Cl_2 + SeOCl_2 = ClSO_2 \cdots O \cdots SeCl_3.$$

---

[1]) Michaelis, Jenaische Zeitschrift für Med. u. Nat. 6, 86.

[2]) Sulfurylchlorid bereitete ich mir nach Melsens Compt. rend. 76, 92 durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor und schwefliger Säure in Eisessig und mehrmalige Fractionirung, den Siedepunkt fand ich zu 72—73°.

[3]) Selenoxychlorid stellte ich am vortheilhaftesten her durch mehrstündiges Erhitzen von Selenigsäureanhydrid und Selenchlorid (im Verhältniss 1 Mol. auf 1 Mol.) im Einschmelzrohr auf 200°. Den Siedepunkt fand ich zu 175—176°.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch das spec. Gew. des Selenigsäureanhydrids und der seleniger Säure bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

$$\left.\begin{array}{l} SeO_2 = 3.9583 \\ SeO_3H_2 = 3.0066 \end{array}\right\} \text{bei } 15.3^0 \text{ bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur}$$

Auch Sulfurylhydroxylchlorid und Selenoxychlorid, welche schon in der Kälte heftig auf einander einwirkten, gaben nach Erwärmung bis zur vollständigen Lösung des durch die Einwirkung in der Kälte entstandenen Selentetrachlorids beim Erkalten der Lösung das krystallinische Schwefelselenoxytetrachlorid. Der Process verläuft in folgenden zwei Phasen:

$$2SO_2Cl(OH) + SeOCl_2 = SeCl_4 + S_2O_7H_2,$$
$$S_2O_7H_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_4H_2.$$

Sogar Sulfurylhydroxylchlorid und Selenigsäureanhydrid setzen sich beim Erwärmen um in Schwefelselenoxytetrachlorid und Schwefelsäure nach den Gleichungen:

$$2SO_2Cl(OH) + SeO_2 = S_2O_7H_2 + SeOCl_2$$
$$2SO_2Cl(OH) + SeOCl_2 = S_2O_7H_2 + SeCl_4$$
$$= SO_3SeCl_4 + SO_4H_2.$$

---

527. Friedrich Clausnizer: Ueber Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf die Chloride des Titans, Antimons, Zinns und Siliciums.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]
(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich hoffte hier zu Doppelverbindungen, analog dem Schwefelselenoxytetrachlorid zusammengesetzt, zu gelangen. Beim Titan gelang es mir. Ich liess zu Titantetrachlorid tropfenweise Sulfurylhydroxylchlorid fliessen, jeder Tropfen erzeugte eine gelbe, zu Boden fallende Haut, etwas Salzsäure entwich. Nachdem alles Sulfurylhydroxylchlorid zugegeben war, erwärmte ich im Wasserbad, es entwichen reichlich Salzsäuredämpfe, und als Rückstand blieb mir ein trockenes, gelbes, amorphes Pulver, welches an feuchter Luft raucht und theilweise zerfliesst, bei Luftabschluss sich lange Zeit aufbewahren lässt, ohne dass Zersetzung bemerkbar. Die Analyse lieferte mir auf Schwefeltitanoxychlorid $ClSO_2 \cdots OTiCl_3$ nahezu stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für SO_2TiCl_4
Ti	18.59	18.65 pCt.	17.77 pCt.
Cl	—	54.02 -	52.59 -
S	10.37	11.11 -	11.85 -

Die Chloride des Antimons wirken nicht auf reines Sulfurylhydroxylchlorid ein. Das Pentachlorid mischt sich damit, ohne Salzsäure abzugeben, und wirkt nicht zersetzend ein bei längerem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° oder monatelangem Stehen im Sonnenlicht. Das Trichlorid schmilzt unter dem Sulfurylhydroxylchlorid beim Erwärmen auf 70—80° und mischt sich damit bei höherer Temperatur, krystallisirt aber beim Erkalten wieder unverändert aus.

Zinntetrachlorid und Sulfurylhydroxylchlorid mischten sich nur theilweise und zeigten keine Veränderung beim Erhitzen im Einschmelzrohr; ebenso verhielten sich Siliciumtetrachlorid und Sulfurylhydroxylchlorid.

---

528. Friedrich Clausnizer: Ueber Versuche, Sulfurylhydroxylbromid und Schwefeloxytetrabromid darzustellen.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

Ueber eine „schwefelsaure Bromwasserstoffsäure" fand ich nur eine kleine Notiz von Aimé[1]), welcher Bromwasserstoff auf Schwefelsäureanhydrid einwirken liess.

Auch ich liess bei meinem ersten Versuch, zu Sulfurylhydroxylbromid zu gelangen, trocknen Bromwasserstoff durch ein auf 0° abgekühltes Gefäss, welches Schwefelsäureanhydrid enthielt, streichen; letzteres löste sich allmälig unter Dunkelfärbung der Masse auf, die entweichenden Gase bestanden aus Bromwasserstoff, Bromdampf und schwefliger Säure, zurückblieb eine Flüssigkeit, abgetheilt in 2 Schichten, eine obere helle, bestehend aus conc. Schwefelsäure, etwas Brom und schwefliger Säure und eine untere dunkle, wenig nach Bromschwefel riechend, im Wesentlichen aus Brom bestehend.

Der Process verläuft somit nicht nach der Gleichung:

$$SO_3 + BrH = SO_3BrH,$$

sondern in folgender Weise:

$$SO_3 + 2BrH = SO_2 + Br_2 + H_2O,$$
$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2,$$

und wahrscheinlich wird etwas schweflige Säure reducirt nach folgender Gleichung:

$$SO_2 + 4BrH = SBr_4 + 2H_2O.$$

Bei meinem zweiten Versuch trug ich Phosphorpentabromid in Schwefelsäure ein. Vollständige Lösung des Phosphorbromides trat erst beim Erwärmen ein, dabei färbte sich die Flüssigkeit roth, und es entwichen Bromwasserstoff, Bromdampf und schweflige Säure. Beim Abdestilliren der Masse ging ziemlich constant bei 67° schwach nach Bromschwefel riechendes Brom über, und als Rückstand blieb ein helles, dickflüssiges Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Anstatt dass also die Reaction nach der Gleichung verläuft:

$$PBr_5 + 3SO_4H_2 = 3SO_3BrH + PO_3H + 2BrH,$$

tritt schon vor oder zugleich mit der Bildung des Sulfurylhydroxylbromids Umsetzung in anderer Weise ein:

---

[1]) Journ. Pharm. 21, 88.

$$SO_4H_2 + 2PBr_5 = SO_2 + Br_2 + 2POBr_3 + 2BrH,$$
$$3SO_4H_2 + 4POBr_3 = 3SO_2 + 3Br_2 + 2P_2O_5 + 6BrH,$$
$$SO_4H_2 + 2BrH = SO_2 + Br_2 + 2H_2O,$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3.$$

In gleich negativem Sinne verlief der Versuch Schwefeloxytetrabromid darzustellen. Rose[1]) thut eines misslungenen Versuches Erwähnung, welchen er ausgeführt, um durch Vereinigung einer Lösung von Schwefel in Brom mit Schwefelsäureanhydrid zu einer Doppelverbindung zu gelangen; er bemerkte dabei kein Auftreten von schwefliger Säure.

Ich brachte bei einer Temperatur von + 6° zu verschiedenen Malen eine Lösung von einem Atomgewicht Schwefel in vier Atomgewichten Brom zu Schwefelsäureanhydrid im Verhältniss 1 Mol. SBr_4 auf 1 Mol. SO_3 und konnte stets beobachten, wie das Schwefelsäureanhydrid allmälig zerfloss, und durch ein dem Gefäss aufgesetztes Rohr schweflige Säure, durch etwas Brom gefärbt, in constantem Strom entwich. Der Rückstand war ein flüssiges Gemisch von Schwefelsäureanhydrid, schwefliger Säure und Brom, darunter eine Schichte Brom mit unzersetztem Bromschwefel; man kann somit auf diese Weise kein Schwefeloxytetrabromid bekommen nach der Gleichung:

$$SO_3 + SBr_4 = BrSO_2 \cdots O \cdots SBr_3,$$

sondern es erfolgt Umsetzung nach der folgenden Gleichung:

$$2SO_3 + SBr_4 = 3SO_2 + 2Br_2.$$

---

529. Rud. Rickmann: Ueber die Constitution des Ultramarins.

(Eingegangen am 13. November.)

Im Folgenden theile ich der Gesellschaft die Resultate meiner Untersuchungen über Ultramarin in Kürze mit, bemerkend, dass eine ausführlichere Darlegung an anderer Stelle erfolgen wird.

Bekanntlich zerfällt die Fabrikation des Ultramarins in 2 Hauptabschnitte:

1) Erzeugung des Glühprodukts, der Ultramarinmuttersubstanz;
2) Röstung, Verwandlung in Ultramarinblau.

I. Ultramarinmuttersubstanz, Ultramarinweiss.

Als Muttersubstanz ist unbedingt das Ultramarinweiss anzusehen, welches zuerst von Ritter dargestellt wurde, und welches durch Auswaschen des Glühprodukts erhalten werden kann. Eine Analyse desselben ergab nach Abzug von Wasser und Rückstand:

Al_2O_3	30.51	S als H_2S	4.06
Na_2O	28.20	S abgeschieden	1.66
SiO_2	35.57		

[1]) Pogg. Ann. 44, 327.

Was zunächst die Verbindung des Schwefels im Ultramarinweiss anbelangt, so ist zu bemerken, dass keine Schwefel-Sauerstoff-Verbindung vorliegt, weil sich weder erhebliche Mengen von schwefliger Säure noch von Schwefelsäure nachweisen lassen; vielmehr muss man mit Bestimmtheit annehmen, dass der Schwefel in Form eines Sulfids vorhanden ist und zwar wesentlich als Monosulfid, da die Menge des sich auf Zusatz von Säuren ausscheidenden Schwefels gegen den als Schwefelwasserstoff auftretenden viel zu gering ist, um ein Polysulfid bilden zu können. Nach Knapp und Ebell (Dingl. Polyt. Journ. 229, S. 69) erhält man bei Anwendung eines durch Reduction aus Natriumsulfat gewonnenen Sulfids (dem nur geringe Mengen von Polysulfid beigemischt waren) ein Ultramarinweiss, welches eine intensivere, blaue Farbe liefert als ein aus einem Gemenge von Mono- und Polysulfid dargestelltes. Dass der Schwefel nicht in Verbindung mit dem Aluminium oder Silicium vorhanden, ist schon von anderen Chemikern nachgewiesen. Hiernach ist also als wesentliche und charkteristische Schwefelverbindung das Natriummonosulfid im Ultramarinweiss anzunehmen.

Ueber die Verbindungsverhältnisse des Aluminiums und der Kieselsäure giebt uns die Analyse einigen Aufschluss. Den erhaltenen Werthen entspricht am besten ein Natrium-Aluminiumsilicat von der Formel:

$$Na_2SiO_3 + Al_2SiO_5 = Na_2Al_2(SiO_4)_2.$$

Treten 2 Mol. dieses Doppelsilicats mit einem Mol. Natriummonosulfid zur Bildung von Ultramarinweiss zusammen, so resultirt die Formel:

$$2[Na_2Al_4(SiO_4)_2]Na_2S.$$

Dieser Formel würde folgender Procentgehalt entsprechen:

Al_2O_3	31.02	SiO_2	36.15
Na_2O	28.00	S	4.82.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen obiger Analyse, so muss die Differenz im Schwefelgehalt auffallen, erwägt man jedoch, dass der Process niemals ganz glatt vor sich geht, dass sowohl Polysulfide wie auch freier Schwefel vorhanden sein können, so kann man die Richtigkeit obiger Formel wohl anerkennen. Wie wir später sehen werden, kann die Anzahl der Mol. Na_2S, welche mit dem Doppelsilicat verbunden sind, verschieden sein, sie kann bis zu 2 Mol. Na_2S auf 1 Mol. Silicat steigen. Das ideale Ultramarinweiss hätte demnach die Formel:

$$Na_2Al_2(SiO_4)_2 . 2Na_2S$$

oder, da, wie wir später sehen werden, das Aluminiumsilicat durch Natriumsilicat ersetzt werden kann, die Formel:

$$Na_4(SiO_3)_2 . 2Na_2S = 2Na_2SiO_3 . Na_2S,$$

d. h. das ideale Ultramarinweiss ist eine Verbindung von Natriumsilicat mit Schwefelnatrium.

Aus dem Verhalten des Ultramarinweiss gegen Säuren muss man schliessen, dass das Schwefelnatrium in Molekularbindung mit dem Doppelsilicat vorhanden ist.

II. Ultramarinblau.

Die Ueberführung des Ultramarinweiss in Ultramarinblau geschieht durch Rösten auf Zusatz von Schwefel, welcher hierbei zu schwefliger Säure verbrennt, und diese ist es, welche als bläuendes Agens wirkt. Nach Knapp und Ebell sind überhaupt alle Säureanhydride Bläuungsmittel; als vorzüglichstes ist wohl gasförmige Chlorwasserstoffsäure zu nennen. Schon Ritter beobachtete, dass beim Bläuungsprocess dem Ultramarinweiss eine bestimmte Menge Natrium entzogen wird, welches sich mit der angewandten Säure verbindet. Durch wiederholtes Glühen im Chlorwasserstoffstrom und nachfolgendem Auswaschen wurde einer Probe Ultramarinweiss 16.79 pCt. NaCl = 6.60 pCt. Na entzogen. Auf obige Formel bezogen, entspricht dieser Gehalt fast 2 Na (welche 7.09 pCt. Na verlangen). Die Differenz von 0.49 pCt. Na liesse sich wohl dadurch erklären, dass es sehr schwierig ist, das Ultramarinweiss seiner ganzen Masse nach in Blau überzuführen. Wenn wir also einen Verlust von 2 Na annehmen, so würde sich der Bläuungsprocess in folgender Weise veranschaulichen lassen:

$$2[Na_2Al_2(SiO_4)_2].Na_2S + 2HCl = 2[Na_2Al_2(SiO_4)_2]S + 2NaCl + 2H.$$

Jetzt liegt die Frage vor, welche 2 At. Na werden dem Ultramarinweiss bei der Ueberführung in Blau entzogen? Hierzu ist Folgendes zu bemerken.

1) entwickelt sich beim Bläuungsprocess nur verhältnissmässig wenig H_2S, um eine Zersetzung des Na_2S annehmen zu können;

2) wird neben dem Natrium auch noch Aluminium in Form von Al_2Cl_6 entzogen, ein Beweis, dass merkwürdigerweise das bläuende Agens auf das Doppelsilicat einwirkt. Hiernach entzieht das Bläuungsmittel dem Silicat Natrium resp. Aluminium und macht somit Kieselsäure frei, welche im statu nascendi auf Natriumsulfid einwirkt und die Bildung eines Natriumsulfosilicats bewirkt:

a. $$\underbrace{(2Na_2SiO_3, 2Al_2SiO_5, Na_2S)}_{\text{Ultramarinweiss}} + 2HCl = (Na_2SiO_3, 2Al_2SiO_5, Na_2S) + SiO_2 + 2NaCl + H_2O,$$

b. $$Na_2SiO_3, 2Al_2SiO_5, Na_2S + SiO_2 = \underbrace{Na_2SiO_3, 2Al_2SiO_5, Na_2SiO_2S}_{\text{Ultramarinblau}}.$$

Wie schon oben angedeutet können 2, 3 und 4 Mol. Na_2S mit 2 Mol. Doppelsilicat im Ultramarinweiss vorhanden sein, in diesem

Fall würde sich der Bläuungsprocess in folgender Weise veranschaulichen lassen:

a. $2Na_2SiO_3, Al_2SiO_5, Na_2S = 2Al_2SiO_5 + 2Na_2SiO_2S$,
b. $2Na_2SiO_3, Al_2SiO_5, Na_2S = Na_2SiO_3, Al_2SiO_5 + 2Na_2SiO_2S$,
c. $2Na_2SiO_3, Al_2SiO_5 . 3Na_2S = Al_2SiO_5 + 3Na_2SiO_2S$,
d. $2Na_2SiO_3, Al_2SiO_5 . 4Na_2S = 4Na_2SiO_2S$.

So kommen wir also schliesslich zu der einfachen Verbindung Na_2SiO_2S, einem Natriumsulfosilicat, welches man wohl als die ideale Form des Ultramarinblaus ansehen kann.

Bei der Darstellung des Ultramarinblaus werden natürlich die eben angeführten Reactionen theilweise neben einander verlaufen, wesshalb es auch bis jetzt unmöglich war, aus der Analyse Schlüsse auf die Constitution des Ultramarins zu ziehen. Die erste angeführte Reaction findet besonders bei den oben genannten kieselarmen Ultramarinen statt. Die Reaction verlangt folgende Procente:

Al_2O_3	34.22	SiO_2	39.87
Na_2O	20.60	S . .	5.31.

Die Analyse eines kieselarmen Ultramarins ergab nach Abzug von Wasser und Rückstand:

Al_2O_3	31.89	SiO_2	39.95
Na_2O	21.17	S . .	6.17.

Wie man aus der Analyse ersieht, hat auch eine Einwirkung auf Aluminium stattgefunden, sodass nebenbei auch noch eine der anderen angeführten Reactionen vor sich gegangen ist.

Die sub a) und b) aufgestellten Reactionen scheinen neben einander besonders bei der Fabrikation kieselreicher Ultramarine vor sich zu gehen. Ferner veranlasst die Anwesenheit von Polysulfiden ein Freiwerden von Schwefel:

$$Na_2SiO_3, Al_2SiO_5, Na_2S_5 = Na_2SiO_2S + Al_2SiO_5 + 4S.$$

In der That scheidet sich bei der Auflösung des Ultramarinblaus eine sehr beträchtliche Menge von Schwefel ab.

Es liegt natürlich der Versuch nahe, die Verbindung Na_2SiO_2S isolirt darzustellen. Versuche, diesen Körper durch directe Einwirkung von SiO_2 auf Na_2S zu erhalten, haben bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultat geführt, jedoch sind dieselben noch nicht abgeschlossen. Dass sich das Natriumsulfosilicat auch durch directe Einwirkung bildet, geht daraus hervor, dass auf Zusatz von freier Kieselsäure zum Ultramarinsatz (Fabrikation kieselreicher Ultramarine) ein an Schwefel reicheres und intensiveres Blau gebildet wird.

Glüht man vorsichtig ein Gemenge von Na_2S und Na_2SiO_3, und erhitzt das Glühprodukt in einem Strom von Chlorwasserstoffsäure, so erhält man ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit dem Ultramarinblau identisch ist. Hiernach hat also die Kieselsäure ganz besonders im *statu nascendi* die Fähigkeit, mit dem Na_2S

in Verbindung zu treten. Ich will noch bemerken, dass das Gelingen des Versuches sehr von der richtigen Regulirung der Temperatur abhängig ist; bei zu niederer Temperatur findet keine Verbindung zwischen Na_2S und Na_2SiO_3 statt, bei zu hoher, Sinterung und Zersetzung. Hiernach ist also auch die Rolle des Aluminiumsilicats erklärlich, welches nach obiger Formel ja überflüssig wäre; durch die Schwerschmelzbarkeit desselben wird der Sinterung und somit der Zersetzung vorgebeugt.

Was die innere Constitution des Natriumsulfosilicats und somit auch die des idealen Ultramarinblaus anbetrifft, so lässt sich dieselbe sehr leicht aus der Constiution des Natriumsilicats ableiten:

$$O = Si\begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} = Na_2SiO_3; \qquad S = Si\begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} = Na_2SiO_2S$$

Natriumsilicat — Natriumsulfosilicat = Ultramarinblau.

Kalk a. Rhein, den 12. November 1878.

---

530. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]

(Eingegangen am 15. November.)

D. Die Bleistere und Kaliumstere.

31) Die Stere des Bleis und des Kaliums, welche sich nach dem Sterengesetz auf die Mehrzahl ihrer Verbindungen überträgt, ist nahe genau $= \overline{6.00}$. In bestimmten Verbindungsgruppen erleidet die herrschende Stere eines Elementes kleine Modificationen, die jedoch nur durch sehr zahlreiche und sehr genaue Beobachtungen ermittelt werden können. Während z. B. die Kaliumstere im Carbonat, im Nitrat und im Selenat genau $= \overline{6.00}$ scheint, ist sie im Sulfat und Chromat auf etwa $\overline{5.95}$ erniedrigt. Während die Bleistere im Sulfat und Chromat $= 6.0$ ist, ist sie im metallischen Blei und im Selenat etwa $= \overline{6.07}$. Wäre die Kaliumstere völlig genau constant, so würden z. B. die entsprechenden Kaliumalaune der Schwefelsäure und Selensäure genau um 6.0 für jedes Atom Schwefelsäure und Selensäure in ihrem Volum sich unterscheiden; nach den vorzüglichen Bestimmungen von Pettersson ist ihre Differenz jedoch stets etwas grösser, im Mittel $= 6.6$ etwa. Die Ursache liegt darin, dass die Kaliumstere von $\overline{6.0}$ im Selenat nach den besseren Beobachtungen auf etwa $\overline{5.95}$ im Sulfat erniedrigt ist. Diese Modificationen sind jedoch so klein, dass sich im Allgemeinen die Volume

aller Blei- und Kaliumverbindungen mit herrschender Blei- oder Kaliumstere sehr nahe genau als Multipla von $\overline{6.0}$ erweisen, und eben durch diese Thatsache wird die Blei- und Kaliumstere und die Gültigkeit des Sterengesetzes völlig ausser Zweifel gestellt; die kleinen thatsächlichen Modificationen dieser Stere können bei den vorliegenden Untersuchungen vorerst ausser Berücksichtigung bleiben.

32) Ich führe nun zunächst meine eigenen Beobachtungen an. Bei älteren, in meiner Schrift „Dichtigkeitsmessungen (1873)", und in Pogg. Ann. schon publicirten, merke ich dies durch den Beisatz (D. M.) oder (P. A.) an. Von fremden Beobachtungen führe ich nur die sich aus denselben ergebenden Volume an. Stets stelle ich das als reines Multiplum von 6.0 berechnete Volum daneben. Die nahe Uebereinstimmung tritt überall unmittelbar hervor.

1. Fluorkalium = KFl; m = 58. Ber. $v = 4 \times 6.0 = \underline{24.0}$.

Aeltere Präparate von Trommsdorff gaben mir im Mittel aus 4 Versuchen s = 2.433 Schröder; v = 23.5 (D. M.). Ein reines Präparat stellte La Coste dar. Ich fand für das geglühte i. M. aus 3 Versuchen s = 2.350 Schröder; v = 24.4.

Sonst beob. v = 23.6 Bödeker; v = 27.0 Clarke. Das Clarkesche Präparat deutet auf einen anderen Zustand der Verbindung.

2. Fluorblei = $PbFl_2$; m = 245. Ber. $v = 5 \times \overline{6.0} = \underline{30.0}$. Beob. s = 8.224 bis 8.258 Schröder; v = 29.8 bis 29.7. (D. M.).

3. Kaliumcadmiumchlorid = K_2CdCl_4; m = 332. Ber. $v = 22 \times \overline{6.0} = \underline{132.0}$. Beob. s = 2.500 Schröder; v = 132.8. (D. M.).

4. Kaliumcarbonat = K_2CO_3; m = 138. Ber. $v = 10 \times \overline{6.0} = \underline{60.0}$. Beob. s = 2.339 Schröder; v = 59.0. (D. M.). Beob. v = 60.9 Filhol; v = 61.0 Karsten.

5. Bleicarbonat = $PbCO_3$; m = 267.0. Ber. $v = 7 \times \overline{6.0} = \underline{42.0}$. Beob. Cerussit von Ems s = 6.411 bis 6.510 Schröder; v = 41.6 bis 41.0. Beob. Cerussit von Braubach; s = 6.517 Schröder; v = 41.0. Beob. Cerussit v = 41.3 Mohs. Gefälltes; v = 41.5 Karsten.

6. Bleiformiat = $PbH_2C_2O_4$; m = 297. Ber. $v = 11 \times \overline{6.0} = \underline{66.0}$. Beob. in schönen Krystallen s = 4.507 Schröder; v = 65.9. (D. M.) Beob. ein 2. Präparat s = 4.555 Schröder; v = 65.2. (D. M.).

7. Kaliumhydrocarbonat = $K_2H_2C_2O_6$; m = 200. Ber. $v = 15 \times \overline{6.0} = \underline{90.0}$. Beob. in 3 Versuchen s = 2.253 bis 2.140 Schröder; v = 88.8 bis 92.4. (D. M.). v = 91.7 Buignet.

8. Kaliumsulfat = K_2SO_4; m = 174. Ber. v = 11 × $\overline{6.0}$ 66.0. Beob. s = 2.658 Schröder; v = 65.6. (P. A.). Beob. v = 65.5 Joule u. Playfair; v = 65.7 Penny; v = 65.4 Kopp; v = 66.3 Filhol; v = 66.3 Karsten.

9. Bleisulfat = $PbSO_4$; m = 174. Ber. v = 8 × $\overline{6.0}$ = 48.0. Beob. Anglesit von Müsen; s = 6.329 Schröder; v = 47.9. Beob. Gefälltes; s = 6.212 Schröder; v = 48.8. (P. A.). Beob. Anglesit; v = 48.1 Mohs; v = 48.1 Filhol; v = 47.7 Smith. Beob. Gefälltes; v = 50.7 Pettersson.

10. Kaliumchromat = K_2CrO_4; m = 194. Ber. v = 12 × $\overline{6.0}$ = 72.0. Beob. in Krystallen s = 2.722 bis 2.719 Schröder; v = 71.3 bis 71.4. (D. M.). Beob. v = 71.7 Kopp; v = 72.1 Schiff; v = 71.4 Joule und Playfair.

11. Kaliumbichromat = $K_2Cr_2O_7$; m = 294. Ber. v = 18 × $\overline{6.0}$ = 108.0. Beob. Gepulvert s = 2.702 Schröder; v = 108.8. Nach dem Schmelzen erstarrt s = 2.751 Schröder; v = 106.9. - - - - und zerfallen s = 2.677 Schröder; v = 109.9. v = 109.2 Joule und Playfair; v = 109.4 Schabus; v = 108.0 Schiff.

12. Kaliumtrichromat = $K_2CrO_4 + Cr_2O_6$; m = 394. Ber. v = 24 × $\overline{6.0}$ = 144.0. Beob. in Benzol s = 2.676 Schröder; v = 147.3. Beob. in Aether s = 2.702 Schröder; v = 145.8.

13. Bleichromat = $PbCrO_4$; m = 323. Ber. v. 9 × $\overline{6.0}$ = 54.0. Beob. Rothbleierz von Kapnik i. M. aus 3 Versuchen s = 5.965 Schröder; v = 54.2. An künstlichen Krystallen v = 52.8 Manross.

14. Bleijodat = PbJ_2O_6; m = 557. Ber. v = 15 × $\overline{6.0}$ = 90.0. Beob. Von Cherdron dargestelltes gab in 3 Versuchen s = 6.209 bis 6.257 Schröder; v = 89.7 bis 89.0. (D. M.) Beob. v = 90.1 bis 90.8 Fullerton.

15. Kaliumnitrat = KNO_3; m = 101. Ber. v = 8 × $\overline{6.0}$ = 48.0. Beob. s = 2.086 Schröder; v = 48.4. Ferner beob. v = 49.1 Kopp; v = 48.1 Joule und Playfair; v = 48.1 Schiff; v = 48.1 Karsten.

16. Bleinitrat = PbN_2O_6; m = 331.0. Ber. v = 12 × $\overline{6.0}$ = 72.0. Beob. s = 4.509 Schröder; v = 73.4. (P. A.). v = 74.0 Joule und Playfair; v = 72.3 Filhol; v = 76.3 Kopp; v = 75.2 Karsten.

17. Kaliummethylsulfat = KCH_3SO_4; m = 150. Ber. v = 12 × $\overline{6.0}$ = 72.0. Ein Präparat von Kahlbaum gab in Benzol s = 2.057 Schröder; v = 72.9.

18. Kaliumäthylsulfat = $KC_2H_5SO_4$; m = 164. Ber. v = 15 × $\overline{6.0}$ = 90.0. Ein Präparat von Kahlbaum gab s = 1.809 bis 1.792 Schröder; v = 90.7 bis 91.5.

19. Kaliumpropylsulfat = $KC_3H_7SO_4$; m = 178. Von Kahlbaum s = 1.831 bis 1.794 Schröder; v = 97.2 bis 99.2.

20. Kaliumisobutylsulfat = $K_2C_8H_{18}S_2O_8 . H_4O_2$; m = 620. Ber. v = 47 × $\overline{6.0}$ = 282.0. Ebendaher in 3 Versuchen s = 1.486 bis 1.472 Schröder; v = 282.8 bis 285.4.

21. Kaliumamylsulfat = $K_2C_{10}H_{22}S_2O_8 . H_4O_2$; m = 448. Ber. v = 53 × $\overline{6.0}$ = 318.0. Ebendaher in 3 Versuchen s = 1.418 bis 1.401 Schröder; v = 316.0 bis 319.8.

32) Ich habe noch von mehreren anderen Blei- und Kaliumverbindungen die Dichtigkeit bestimmt, in welchen jedoch die Blei- und respective Kaliumstere nicht waltet, oder nicht festgestellt ist. Ich lasse auch die Platindoppelsalze und ihre Homologen weg, weil ich sie nur nach Feststellung der Ammoniumstere behandeln kann; ebenso die Doppelvitriole und Alaune, weil diese nur Volumsummen ihrer näheren Componenten sind, nicht chemische Verbindungen, sondern nur molekulare Krystall-Anlagerungen. Ich behalte mir deren Behandlung an geeigneter Stelle vor.

Ich reihe jedoch hier übersichtlich einige Verbindungen an, deren Volume gut ermittelt sind, für welche ich jedoch eigene Beobachtungen (mit Einer Ausnahme) nicht vorlegen kann.

22. Kaliumselenat = K_2SeO_4; m = 221. Ber. v = 12 × $\overline{6.0}$ = 72.0. Beob. v = 71.8 Pettersson; v = 72.4 Topsoe.

23. Kaliumnatriumselenat = $K_3NaSe_2O_8$; m = 426. Ber. v = 23 × $\overline{6.0}$ = 138.0. Beob. v = 137.6 Topsoe.

24. Kaluszit = $K_2CaS_2O_8 . H_2O$; m = 328. Ber. v = 21 × $\overline{6.0}$ = 126.0. Beob. von Kalusz; v = 126.0 Vrba.

25. Kaliumhydroxyd = $K_2H_2O_2$; m = 112. Ber. v = 9 × $\overline{6.0}$ = 54.0. Beob. v = 52.0 Dalton; v = 54.8 Filhol.

26. Bleiselenat = $PbSeO_4$; m = 350. Ber. v = 9 × $\overline{6.0}$ = 54.0. Beob. v = 55.0 Schafarik.

27. Bleiarsenit = $PbAs_2O_4$; m = 421. Ber. v = 12 × $\overline{6.0}$ = 72.0. Beob. v = 72.0 Schafarik.

28. Bleioxyd = PbO; m = 223. Ber. v = 3 × $\overline{6.0}$ = 24.0. Beob. v = 24.0 Herapath; v = 23.5 Boullay; v = 24.2 Karsten; v = 23.8 Filhol; v = 23.8 Joule und Playfair.

29. Rothes Bleisuperoxyd = Pb_3O_4; m = 685. Ber. $v = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0}$. Beob. v = 76.7 Musschenbroek; v = 75.4 Herapath; v = 79.5 Karsten.

30. Braunes Bleisuperoxyd = Pb_3O_6; v = 717. Ber. $v = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0} = 3 \times 26.0$ für PbO_2. Beob. Natürliches v = 75.9 bis 76.5 Breithaupt. Chemisch dargestelltes v = 78.0 Boullay.

31. Zinckenit = PbS, Sb_2S_3; m = 579. Ber. $v = 18 \times \overline{6.0} = \underline{108.0}$. Beob. von Wolfsberg, Harz; s = 5.352 Schröder; v = 108.2. - - - v = 108.4 bis 109.2 G. Rose.

32. Heteromorphit = $Pb_2S_2 . Sb_2S_3$; m = 818. Ber. $v = 24 \times \overline{6.0} = \underline{144.0}$. Beob. von Wolfsberg: v = 144.0 Rammelsberg; v = 144.0 Zincken.

33. Boulangerit = $Pb_3S_3 . Sb_2S_3$; m = 1057. Ber. $v = 30 \times \overline{6.0} = \underline{180.0}$. Beob. von Altenberg, Schlesien v = 181.5 Websky; von Mergen, Rheinland v = 178.1 G. v. Rath.

34. Plagionit = $Pb_5S_5 . Sb_8S_{12}$; m = 2555. Ber. $v = 78 \times \overline{6.0} = \underline{468.0}$. Beob. von Wolfsberg, Harz; v = 470 G. Rose.

35. Chiviatit = $Pb_2S_2 . Bi_6S_9$; m = 2004. Ber. $v = 48 \times \overline{6.0} = \underline{288.0}$. Beob. von Chiviato, Peru; v = 289.6 Rammelsberg.

34) Die Volume der vorstehenden 35 Verbindungen erweisen sich, mit einziger Ausnahme von No. 19, unmittelbar in Uebereinstimmung mit der Beobachtung sehr nahe als reine Multipla von $\overline{6.0}$, und es ist dadurch die Blei- und Kaliumstere $\overline{6.0}$ mit voller Sicherheit festgestellt. In Wiedemanns Annalen, N. F. Bd. 4, S. 443 habe ich schon dargelegt, dass die Bleistere in Verbindungen nahe 6.0 ist, und habe dies dort an den Bleioxyden nachgewiesen und für das Blei und seine Oxyde die Volummolekeln (Volummoleküle) gegeben:

Blei = $\overline{Pb^3_1} = 3 \times \overline{6.07} = \underline{18.2}$ wie beob.

Bleioxyd = $\overline{Pb^3_1}O^1_1 = 4 \times \overline{6.0} = \underline{24.0}$ wie beob.

Rothes Bleisuperoxyd = $\overline{Pb^9_3}O^4_4 = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0}$ w. beob.

Braunes Bleisuperoxyd = $\overline{Pb^9_3}O^4_6 = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0}$ w. beob.

35) Im Neuen Jahrbuch für Mineralogie von 1875 S. 482 und 483 habe ich schon dargelegt, dass in den Bleiantimonsulfureten und im Chiviatit das PbS mit dem Volum 36, das Sb_2S_3 und Bi_2S_3 mit dem Volum 72 enthalten seien. In diesen Berichten von diesem Jahrgange S. 1146 habe ich nachgewiesen, dass die Volumconstitution des Bleiglanzes für sich durch $\overline{Pb^3_1}\overline{S^3_1} = 6 \times \overline{5.3} = \underline{31.8}$ wie beob.

ausgedrückt ist. Er enthält die Schwefelstere. Aus Vorstehendem geht nun hervor, dass das Bleisulfuret in den Bleiantimonsulfureten mit der unveränderten Volumconstitution des Bleiglanzes als $Pb^3_1 S^3_1$, jedoch mit der Bleistere $\overline{6.0}$, und daher als $\overline{Pb^3_1} S^3_1 = 6 \times \overline{6.0} = \underline{36.0}$ sich findet, und seine Stere auf das Antimonsulfuret zu übertragen scheint. Da jedoch, wie ich nachweisen werde, die Antimonstere = 5.2 ist und das Antimonsulfuret für sich als $\overline{Sb^8_2} S^6_3 = 14 \times \overline{5.2} = \underline{72.8}$ beobachtet ist, und ebenso auch das Wismuthsulfuret, so können die oben genannten Körper, nämlich der Zinckenit, Heteromorphit, Boulangerit, Plagionit und Chiviatit auch als blosse molekulare Anlagerungen, wie einige Doppelsalze, betrachtet werden. Sind sie Verbindungen mit waltender Bleistere, so enthalten sie das Antimon- und Wismuthsulfuret als $Sb^6_2 S^6_3$ und $Bi^6_2 S^6_3$ mit der Bleistere; sind sie blosse Krystall-Verwachsungen, so enthalten sie den Antimonglanz als $Sb^8_2 \overline{S^6_3}$, und ebenso den Wismuthglanz, wie beide für sich beobachtet sind; das Bleisulfuret aber als $\overline{Pb^3_1} S^3_1$, wie es für sich noch nicht beobachtet ist.

36) Das Gleiche gilt von dem Kaliumbichromat und Trichromat. Es scheint hier auch das Kalium seine Stere zu übertragen. Weil jedoch Chromsäure für sich mit dem Volum $CrO_3 = 36$ etwa beobachtet ist, so erklären sich das Kaliumbichromat und Trichromat auch als reine Krystall-Verwachsungen von Kaliumchromat mit Chromsäure, wie ich schon anderweitig hervorgehoben habe, ohne waltende Stere und ohne chemische Verbindung.

37) Vergleicht man die Volume von K_2CO_3 und $PbCO_3$; von K_2SO_4 und $PbSO_4$; von K_2CrO_4 und $PbCrO_4$; von K_2SeO_4 und $PbSeO_4$, so findet man, dass sie stets um 3 Steren $= 3 \times \overline{6.0} = \underline{18.0}$ differiren. Es hat daher, wie ich schon früher dargelegt, das Kalium in diesen Salzen das Volum des Bleis, und das Blei hat sein Metallvolum. Es ist hiernach das Blei als $\overline{Pb^3_1}$, das K_2 als $\overline{K^6_2}$ darin enthalten. Zieht man vom Volum $PbCrO_4 = 54 = 9 \times \overline{6.00}$ das Volum des Bleis ab, so bleibt, wie ich ebenfalls schon vor längerer Zeit hervorgehoben habe, für die Complexion CrO_4 des Chromats das nämliche Volum $36 = 6 \times \overline{6.0}$, welches auch der Chromsäure $= CrO_3$ für sich zukommt. Die Chromsäure ist, wie ich an anderer Stelle darlegen werde, gleich $Cr^3_1 O^3_3$. Die Complexion CrO_4 des Chromats hat also die Volumconstitution $Cr^3_1 O^3_4$, weil sie mit der Chromsäure für sich isoster ist. Da, wie ich zuerst hervorgehoben habe, die Chromate in der Regel den Selenaten isoster sind, so ist auch die Complexion SeO_4 der Selenate $= Se^3_1 O^3_4$; und

weil die Sulfate sich von den isomorphen Selenaten (31) um eine Stere unterscheiden, so ergiebt sich für die Complexion SO_4 der Sulfate die Volumconstitution $S_1^2 O_4^3$. Nun unterscheidet sich auch das Carbonat vom entsprechenden Sulfat um eine Stere; und die Complexion CO_3 der Carbonate hat daher die Volumconstitution $C_1^1 O_3^3$. Hiermit sind für die genannten, überdies isomorphen Verbindungen die nachfolgenden überaus einfachen Volummoleküle gegeben:

Bleicarbonat $= \overline{Pb_1^3} C_1^1 O_3^3 = 7 \times \overline{6.0} = \underline{42.0}$ nahe, w. beob.

Bleisulfat $= \overline{Pb_1^3} S_1^2 O_4^3 = 8 \times \overline{6.0} = \underline{48.0}$ w. beob.

Bleiselenat $= \overline{Pb_1^3} Se_1^3 O_4^3 = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0}$ w. beob.

Bleichromat $= \overline{Pb_1^3} Cr_1^3 O_4^3 = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0}$ w. beob.

Kaliumcarbonat $= \overline{K_2^6} C_1^1 O_3^3 = 10 \times \overline{6.0} = \underline{60.0}$ w. beob.

Kaliumsulfat $= \overline{K_2^6} S_1^2 O_4^3 = 11 \times \overline{6.0} = \underline{66.0}$ - -

Kaliumselenat $= \overline{K_2^6} Se_1^3 O_4^3 = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$ - -

Kaliumchromat $= \overline{K_2^6} Cr_1^3 O_4^3 = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$ - -

Die überraschend schöne Einfachheit dieser Beziehungen gewinnt ihre grössere Bedeutung dadurch, dass, was ich hier vorerst nur angeben kann, um Datum zu nehmen, auch alle anderen Carbonate, Sulfate, Selenate und Chromate die nämliche Volum-Constitution der respectiven Säureelemente enthalten, wie in vorstehenden Verbindungen. Ich werde dies successive für die Carbonate, Sulfate, Selenate und Chromate nachweisen.

38) Von den oben mitgetheilten Verbindungen ergiebt sich nun die Volumconstitution der nachfolgenden Körper:

Kaliumnatriumselenat $= \overline{K_3^9} Na_1^2 Se_2^6 O_8^6 = 23 \times 6.0 = \underline{138.0}$ w. beob., das Natrium mit seinem halben Metallvolum enthaltend.

Kaluszit $= \overline{K_2^6} Ca_1^3 S_2^4 O_8^6, H_2^1 O_1^1 = 21 \times \overline{6.0} = \underline{126.0}$ w. beob., das Hydratwasser mit seinem Normalvolum $H_2^1 O_1^1$ enthaltend.

Sollte in der Verbindung nur Krystallwasser $= H_4^3 O_2^2$ sein, so wäre sie $\overline{K_4^{12}} Ca_2^5 S_4^8 O_{16}^{12}, H_4^3 O_2^2 = 42 \times \overline{6.0} = 252 = 2 \times \underline{126.0}$, was mir wahrscheinlicher ist. Das Calcium hat dann im Kaluszit die nämliche Volumconstitution Ca_2^5 wie im Calcit.

Kaliumcadmiumchlorid $= K_2^6 Cd_1^4 Cl_4^{12} = 22 \times \overline{6.0} = \underline{132.0}$ w. beob., das Chlor mit seinem Normalvolum Cl_1^3, und das Cd als Cd_1^4 enthaltend, wie es vielfach vorkommt.

Fluorkalium $= \overline{K_1^3} Fl_1^1 = 4 \times \overline{6.0} = \underline{24.0}$ w. beob.

Fluorblei $= \overline{Pb_1^3} Fl_2^2 = 5 \times \overline{6.0} = \underline{30.0}$ - -

Bleiarsenit $= \overline{Pb^3_1}As^5_2O^4_4 = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$ w. beob., das As^5_2 mit der Vol.-Const. des rhomboëdrischen Arsens enthaltend.

Bleijodat $= \overline{Pb^3_1}J^6_2O^6_6 = 15 \times \overline{6.0} = \underline{90.0}$ w. beob. Ich werde an anderer Stelle den Isosterismas der Chlorate, Bromate und Jodate constatiren, und dass in den Jodaten das Jod die sonst dem Chlor regelmässig zukommende Condensation hat.

39) Ich habe eben erwähnt, dass dem in der Regel erst in hoher Temperatur entweichenden Hydratwasser die Volumconstitution $H^1_2O^1_1$ eigen ist.

Hiermit ergeben sich die Volummoleküle:

Kaliumhydroxyd $= \overline{K^6_2}H^1_2O^2_2 = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0}$ w. beob. Verliert sein Wasser auch in der Glühhitze nicht.

Kaliumhydrocarbonat $= \overline{K^6_2}H^1_2C^2_2O^6_6 = 15 \times \overline{6.0} = \underline{90.0}$ w. beob.

40) Vergleicht man Bleiformiat und Bleicarbonat, so ist

Bleiformiat	$= PbC_2H_2O_4$	$= 11 \times \overline{6.0}$	$= \underline{66.0}$
Bleicarbonat	$= PbCO_3$	$= 7 \times 6.0$	$= \underline{42.0}$
Es ist also	C_1H_2O	$= 4 \times \overline{6.0}$	$= 4$ Steren.

Im Carbonat hat jedes Elementaratom C und O eine Stere. Das Formiat unterscheidet sich vom Carbonat um die 4 Elementaratome CH_2O, und um 4 Steren. Es hat daher im Formiat ohne Zweifel ebenfalls jedes Elementaratom eine Stere; und weil, wie ich schon bei den Silbersalzen nachgewiesen, jedem CH_2, welches hinzutritt, 3 weitere Steren entsprechen, so gilt das gleiche vom Acetat, und überhaupt von den Salzen der Fettsäurereihe. Ganz zu den gleichen Schlüssen führen, wie ich in meiner nächsten Mittheilung begründen werde, die Barium- und Strontium-Salze.

Es ergiebt sich hiernach das Volummolekül:

Bleiformiat $= \overline{Pb^3_1}C^2_2H^2_2O^4_4 = 11 \times \overline{6.0} = \underline{66.0}$ w. beob.

41) In dem Kaliummethylsulfat und Kaliumaethylsulfat erscheint einfach die Hälfte des Kaliums des Kaliumsulfats durch Methyl respective Aethyl ersetzt, in welch letzteren, wie schon aus dem Obigen hervorgeht, jedes Elementaratom eine Stere Raum erfüllt. Hiernach ergeben sich die Volummoleküle:

Kaliummethylsulfat $= \overline{K^3_1}C^1_1H^3_3S^2_1O^3_4 = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$ w. beob.

Kaliumäthylsulfat $= \overline{K^3_1}C^2_2H^5_5S^2_1O^3_4 = 15 \times \overline{6.0} = \underline{90.0}$ w. beob.

Das Kaliumamylsulfat und ohne Zweifel auch das Isobutylsulfat enthalten ein Atom Wasser. Da sie dasselbe als normales Krystall-

wasser = $H_4^3O_2^2$ enthalten, muss ihr Atom verdoppelt werden. Hiernach ergeben sich die Volummoleküle derselben als:

Kaliumisobutylsulfat = $\overline{K_2^6}C_8^8H_{18}^{18}S_2^4O_8^6H_4^3O_2^2 = 47 \times \overline{6.0}$ = 282.0 w. beob.

Kaliumamylsulfat = $\overline{K_2^6}C_{10}^{10}H_{22}^{22}S_2^4O_8^6H_4^3O_2^2 = 53 \times \overline{6.0}$ = 318.0 w. beob.

Das Kaliumpropylsulfat, welches ich, ebenfalls von Kahlbaum bezogen, untersuchen konnte, hat nicht die Kaliumstere, und reiht sich obigen Verbindungen nicht an.

Diese Salze haben also vollkommen die Volumconstitution des Kaliumsulfats = $\overline{K_2^5S_1^2}O_4^3$, in welchem 1 Atom Kalium = K_1^3 ersetzt ist durch respective $C_1^1H_3^3$, $C_2^2H_5^5$ u. s. w.

42) Ich muss schliesslich noch auf einige sehr bemerkenswerthe Thatsachen aufmerksam machen.

I. Die organischen Elemente C, H, O und wie ich sofort belegen werde, auch N haben im Allgemeinen die gleiche Raumerfüllung einer Stere. Es kommen jedoch, wie z. B. im Hydratwasser = $H_2^1O_1^1$ bestimmte Condensationen oder auch Expansionen einzelner Elemente vor, welche, wie sich später ergeben wird, für bestimmte organische Kerne characteristisch sind.

II. Eine zweite sehr bemerkenswerthe Thatsache, die sich ebenso auch anderweitig herausstellt, ist die ausserordentliche Constanz der Volumconstitution, mit welcher gewisse Elemente und Verbindungen derselben in den verschiedensten Gruppen enthalten sind. So ist z. B. in allen hier erwähnten Verbindungen das Blei als Pb_1^3, das Kalium als K_1^3 enthalten; die Schwefelsäure als $S_1^2O_3^2$, die Selensäure als $Se_1^3O_3^2$, die Chromsäure als $Cr_1^3O_3^2$, während die freie Chromsäure als $Cr_1^3O_3^3$ erscheint. Doch kommen das Kalium und Blei auch als K_1^4 und Pb_1^4 vor. Für das Kalium habe ich das schon in Liebigs Annalen, Bd. 192, S. 295 bis 301 nachgewiesen für die Halogenverbindungen Chlorkalium = $K_1^4\overline{Cl_1^3}$; Bromkalium = $K_1^4\overline{Br_1^4}$; Jodkalium = $K_1^4\overline{J_1^6}$. Ebenso erscheinen das Kalium und das Blei auch in den entsprechenden Nitraten. Bei Discussion der Nitrate werde ich ausser Zweifel stellen, dass die Volumconstitution der Complexion NO_3 durch $N_1^1O_3^3$ gegeben ist. Hiernach ergeben sich die Volummoleküle:

Kaliumnitrat = $\overline{K_1^4}N_1^1O_3^3 = 8 \times \overline{6.0}$ = 48.0 w. beob.

Bleinitrat = $\overline{Pb_1^4}N_2^2O_6^6 = 12 \times \overline{6.0}$ = 72.0 w. beob.

III. Eine dritte sehr bemerkenswerthe Thatsache ist die überaus grosse Einfachheit der Volummoleküle aller Salze. Die Volummoleküle der hier mitgetheilten Salze sind alle einatomig, und ein-

zelne derselben müssen nur desshalb verdoppelt werden, weil sie Krystallwasser = $H_4^3O_2^2$ enthalten.

Meinerseits bin ich, was ich natürlich nur nach und nach entwickeln kann, zu der bemerkenswerthen und folgenreichen Thatsache gelangt, die ich, um Datum zu nehmen, schon hier aussprechen muss:

Die Salze haben die einfachste Volumconstitution. Ihre Volummoleküle sind fast immer einatomig, nur selten, und wie es scheint, höchstens zweiatomig, letzteres z. B. beim Eisenspath, Kalkspath und Natriumsalpeter.

Karlsruhe, 12. November 1878.

Correspondenzen.

531. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 194, 1) veröffentlicht Hr. Reinh. Hoffmann eine interessante Abhandlung über Ultramarin. Hr. Hoffmann nimmt an, dass das sogenannte weisse Ultramarin eine Verbindung von Natriumaluminiumsilicat ist, in welchem ein Theil des Sauerstoffsd urch Schwefel ersetzt ist, und geht bei der Entwickelung der Formeln von einem dem Kaolin entsprechenden Silicat aus:

Silicat: $H_4Al_2Si_2O_9$ oder $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$

weisses Ultramarin: $Na_4Al_2Si_2O_8S$ oder $Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S$.

Der Uebergang des weissen Ultramarins in blaues findet in ähnlicher Weise statt, wie der des Na_2S in ein Polysulfuret:

$$\frac{4(Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S)}{Na_{16}Al_8Si_8O_{32}S_4} - Na_6 = \frac{4Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S_4}{Na_{10}Al_8Si_8O_{32}S_4},$$

so dass der Uebergang bei Ausschluss aller nebenher laufenden Zersetzungen nur auf einem Austritt von Natrium beruhe. Obige Formel gilt für die kieselarmen Ultramarine. Die kieselreichen leiten sich von einem Silicat $H_6Al_2Si_3O_{12}$ ab:

weisses Ultramarin: $Na_6Al_2Si_3O_{10}S_2 = Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S$.

Dieses weisse Ultramarin ist bis jetzt unbekannt. Der Uebergang des weissen Ultramarins in blaues beruht ebenfalls schliesslich in einer Entziehung von Natrium:

$$\underset{\text{weisses Ultramarin}}{\frac{2(Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S)}{Na_{12}Al_4Si_6O_{20}S_4}} - Na_6 = \underset{\text{blaues Ultramarin}}{\frac{2Na_2Al_2Si_3O_{10} + Na_2S_4}{Na_6Al_4Si_6O_{20}S_4}}$$

Daran schliessen sich nun noch das rothe und das gelbe Ultramarin an. Das rothe würde entstehen, indem aus 5 Mol. des blauen 2Na austreten:

$$5(2Na_2Al_2Si_3O_{10}+Na_2S_4)-Na_2 = 2(5Na_2Al_2Si_3O_{10}+2Na_2S_4)$$

blaues Ultramarin — rothes Ultramarin

Das gelbe Ultramarin endlich würde sich bilden, indem ein Schwefelatom austritt und dafür vier Sauerstoffatome eintreten; seine Formel würde demnach sein:

$$(2Na_2Al_2Si_3O_{10}+Na_2S_4)-S+4O=2Na_2Al_2Si_3O_{10}+Na_2S_3O_4$$

blaues Ultramarin

oder $Na_6Al_4Si_6O_{24}S_3$.

Hr. H. Long hat die Versuche von M. Hermann, welcher gefunden hatte, dass durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf Bromoform stets Kohlenoxyd und Aethylen im Verhältniss von 3 : 1 entstehen, wiederholt, und die Angaben von Hermann selbst bei Anwendung wechselnder Mengen von Kalilauge vollkommen bestätigt gefunden.

Hr. Th. Salzer macht weitere Mittheilungen über Unterphosphorsäure und deren Salze. Die Unterphosphorsäure entsteht bekanntlich neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors. Die Bildung der Unterphosphorsäure wird sehr gefördert, wenn man eine grössere Menge Phosphor in demselben Raume der Einwirkung der Luft bei Gegenwart von Wasser aussetzt.

Das neutrale Natriumsalz $Na_4P_2O_6+10H_2O$ bildet schöne, monosymmetrische Krystalle; es ist erst in 50 Th. kaltem Wasser löslich. Das tertiäre Salz $Na_3HP_2O_6+9H_2O$ entsteht beim theilweisen Neutralisiren der Säure mit Soda und bildet monosymmetrische, tafelförmige Krystalle.

Das saure Kaliumsalz $K_2H_2P_2O_6+H_2O$ bildet rhombische Krystalle, die in 2 Th. Wasser, nicht in Weingeist löslich sind.

Das neutrale Kaliumsalz konnte nicht frei von Carbonat erhalten werden. In einer Auflösung von Lithiumcarbonat erzeugt die Unterphosphorsäure einen krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser sehr schwer, leicht in überschüssiger Unterphosphorsäure löslich ist.

Das neutrale Ammoniumsalz $(NH_4)_4P_2O_6+H_2O$ bildet leicht verwitternde Krystalle, die in 30 Th. Wasser sich lösen und an der Luft Ammoniak verlieren. Bei anhaltendem Kochen seiner wässerigen Lösung verwandelt es sich, indem die Lösung allmählig saure Reaction annimmt, in das secundäre Salz $(NH_4)_2H_2P_2O_6$, welches in dem sauren Kaliumsalz isomorphen Nadeln krystallisirt.

Das neutrale Barytsalz $Ba_2P_2O_6$ wird aus dem Natriumsalz durch Fällen mit Chlorbarium erhalten. Es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Essigsäure und geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in phosphorsauren Baryt über. Durch Auflösen dieses Salzes in Unterphosphorsäure und Verdunstenlassen der Lösung

erhält man das saure Salz $BaH_2P_2O_6 + 2H_2O$ in monosymmetrischen Krystallen, die in etwa 1000 Th. kaltem Wasser sich lösen. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung durch Abscheidung des neutralen Salzes. Es wird erst bei 140° wasserfrei. Das neutrale Calciumsalz $Ca_2P_2O_6 + 2H_2O$ ist ein gelatinöser Niederschlag, der schnell körnig und dicht, jedoch nicht krystallinisch wird. Es wird erst bei 200°, wobei schon theilweise Oxydation eintritt, wasserfrei. Das saure Calciumsalz konnte nicht in fester Form erhalten werden.

Hr. Fr. Mohr macht Vorschläge über den Stoff zu Urmaassen. Er empfiehlt als Meterstab den schwarzen Marmor, der 110 cm lang, 20 cm breit und hoch sein sollte, um durch sein Gewicht gegen Zerbrechen und zu rasche Ausdehnung geschützt zu sein. Als Stoff für Präcisionsgewichte empfiehlt er Glas.

Hr. W. Heintz hat durch Kochen von Vanillin mit saurem oxalsauren Diacetonamin das oxalsaure Vanillodiacetonamin

$$C_{30}H_{40}N_2O_{10} = C_2H_2O_4 . 2C_{14}H_{19}NO_3$$

dargestellt. Es ist in Wasser sehr schwer, noch weniger in Weingeist und Aether löslich. Beim Erhitzen schmilzt es unter Bräunung. Die freie Base, mittelst Natriumcarbonat aus dem Oxalat dargestellt, ist eine intensiv gelbe, amorphe Masse. Das Sulfat, aus dem Oxalat mittelst Calciumsulfat dargestellt, krystallisirt in kleinen, zarten Blättchen und ist ziemlich leicht in kochendem Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Das Chlorhydrat wurde als weisses Pulver erhalten. Das Platinsalz ist ein braunrother, klebriger Niederschlag. Das Nitrat bildet kleine, farblose Krystalle.

Hr. Ph. Schreiner beschreibt eine von ihm im thierischen Organismus aufgefundene, neue Base, die wegen der fast völligen Unlöslichkeit ihres Phosphats in kaltem Wasser zuweilen als solches in Krystallen sich abscheidet und namentlich bei Leukämie an verschiedenen Stellen des Organismus häufig beobachtet, aber theils als Tyrosin, theils als eiweissartige Substanz, theils als Mucin angesprochen worden war. Hr. Schreiner hat die Base mit Hilfe von Phosphorwolframsäure aus Milz, Leber, Blut, Lunge von Rindern und leukämischen Menschen isolirt Die freie Base krystallisirt in wawellitähnlichen Formen, ist leicht zerfliesslich und zieht mit Begierde Kohlensäure an. Ihr Chlorhydrat, dem nach der Analyse die empirische Zusammensetzung $C_2H_5N.HCl$ zukommt, bildet büschelförmig vereinigte Prismen, die sehr leicht in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Das Platinsalz bildet grosse, prismatische Krystalle. Das Golddoppelsalz ist sehr leicht zersetzlich. Das Phosphat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit und seine Krystallisationsfähigkeit aus.

Hr. E. v. Sommaruga beschreibt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin ausführlich

(vergl. Ber. XI, 1082), endlich Hr. C. Zulkowsky seine Untersuchungen über das Corallin (vergl. Ber. XI, 391 und 1426).

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Heft 4) beschreibt Hr. W. Hempel eine Methode, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig in der Elementaranalyse zu bestimmen. Die Methode beruht darauf, dass man im luftleeren Raum die Verbrennung ausführt und Hr. Hempel benutzt zum Evacuiren des Apparates die in chemischen Kreisen wenig bekannte, sehr zweckmässige Quecksilberluftpumpe von Töpler, die er eingehend beschreibt. Eine so ausgeführte Verbrennung soll nicht mehr Zeit erfordern, als eine gewöhnliche volumetrische Stickstoffbestimmung, und es ist diese Methode von besonderem Werth für die Analyse explosiver Verbindungen.

Hr. V. Wartha giebt eine vorläufige Mittheilung über eine eingehende Analyse des Zsadányer Meteoriten. Hr. Wartha hat die Thatsache, dass Gase in demselben nicht enthalten seien, in der Weise ermittelt, dass er ein Stück in einer luftleer gemachten Röhre, durch die er den elektrischen Funken schlagen lassen konnte, um das dadurch erzeugte Gasspectrum zu beobachten, sehr stark erhitzte. Nur ein schwaches Wasserstoffgasspectrum war zu bemerken. Das Aeussere des Steins änderte sich nicht und es konnte daher auch der in dem Stein an Eisen gebundene Schwefel nicht als Schwefelkies, sondern nur als Troilit (FeS) vorhanden sein, was ausserdem noch durch Kaliumbisulfat, welches Schwefelwasserstoffentwickelung veranlasste, bestätigt wurde.

Hr. J. M. Eder hat die Methode von A. Wagner zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser (Glühen des Rückstandes mit Soda und Chromoxyd und Berechnung der Salpetersäure aus der Menge der entstandenen Chromsäure) bei Gegenwart organischer Substanzen auf ihre Genauigkeit geprüft. Die organischen Substanzen wurden natürlich mit Kaliumpermanganat zerstört. Er hat gefunden, dass man nach dieser Methode nahezu dieselben Resultate erhält, wie nach der Methode von Tiemann (Ber. XI, 920). Dagegen dürfte sie keine verlässlichen Zahlen liefern bei der Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche sehr reich an organischen Substanzen sind, wie bei Pflanzenextracten etc., da es bei denselben kaum gelingt, die organischen Substanzen so vollständig zu zerstören, dass der Trockenrückstand nicht mehr das entstandene Natriumchromat zu Chromoxyd reducirte.

Hr. Fr. Weyl giebt einige ergänzende Notizen zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers mittelst Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung.

Hr. Bornträger theilt eine bequeme Methode zur Einäscherung von Mehl mit, welche darin besteht, dass man das Mehl mit der

gleichen Menge Ammoniumnitrat vermischt und die Masse anzündet. In 15 — 20 Minuten soll das Mehl völlig weiss gebrannt sein. Ein Aschenverlust tritt bei vorsichtigem Operiren nicht ein.

---

532. H. Schiff, aus Turin, 4. November 1878.

In einigen Bemerkungen über Cymol und über Cuminsäurederivate macht E. Paternò (Gazz. chim.) auf früher gemeinschaftlich mit Spica ausgeführte Arbeiten aufmerksam und stellt Belege zusammen dafür, dass die Cuminverbindungen als Isopropylderivate aufzufassen seien. Die Identität sämmtlicher bis jetzt bekannter Cymole sei noch nicht hinlänglich erwiesen, und namentlich für Cymol aus Kümmelöl, aus Cuminalkohol und aus Terpentinöl seien die Derivate noch vergleichend zu studiren. — Im Natriumcymolsulfat hat Paternò constant nur $3\,H_2O$ gefunden. Das von Jacobsen beschriebene Salz mit $5\,H_2O$ sei nicht völlig trocken gewesen.

L. Cresti (Gazz. chim.) beschreibt einen Thermoregulator für Luftbäder, welcher, auf bekannten Principien beruhend, sich in der Form von anderen derartigen Apparaten unterscheidet. Ein grösserer, gläserner Hohlkörper, welcher in das Luftbad eingeschoben wird, dient als empfindliches Lufttthermometer und regulirt ausserhalb des Luftbades eine Vorrichtung für Gaszufluss, welche ähnlich der bekannten Bunsen'schen construirt ist. Eine gut ausgeführte Zeichnung ist beigegeben.

E. Paternò und G. Mazzara (Gazz. chim.) haben das Benzylkresol

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_2\,.\,C_6H_5\\CH_3\\OH\end{array}\right.$$

erhalten, indem sie gleiche Theile von Parakresol und Benzylchlorür, in Gegenwart von Zinkspähnen, aufeinander einwirken liessen. Bei Atmosphärendruck destillirt, zersetzt es sich, aber bei 40mm Druck geht es bei 240° über und stellt dann ein gelbliches Oel dar, welches auch bei — 20° nicht erstarrt. Es hat schwachen Phenolgeruch und ist kaum in Wasser löslich. — Das Acetylderivat, mittelst Chloracetyl bereitet, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 40mm Druck bei 245° siedet. Das Benzylkresol führt, bei 135—140° mit Natrium und Kohlensäure behandelt, zu einer Benzylkresotinsäure

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_2\,.\,C_6H_5\\CH_3\\OH\\CO.OH\end{array}\right.,$$

welche in kleinen, bei 164—166° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Zugleich scheint etwas Kresotinsäure zu entstehen.

Arachinsäure vom Schmelzpunkt 77° löst sich nach G. Tassinari (Gazz. chim.) unverändert in kalter Schwefelsäure. — Kaliumarachinat liefert, am Rückflusskühler mit der berechneten Menge von Chloracetyl behandelt, Arachinacetanhydrid $C_2H_3(C_{20}H_{39}O)O_2$ in farblosen Schuppen, welche durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden. Aus Aether krystallisirt, schmelzen sie bei 60°. Das entsprechende Valeryderivat schmilzt bei 68°. — Arachylchlorür $C_{20}H_{39}O.Cl$ wurde aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorchlorür dargestellt. Aus Chloroform und dann aus Aether krystallisirt, bildet es seidenglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 66—67°, welche sehr leicht zersetzbar sind und sich nicht zur Darstellung anderer Derivate eignen. Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure greifen die Arachinsäure in der Kälte nicht an und beim Erwärmen erfolgt Oxydation. Eine Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$ wurde indessen erhalten, indem ein feinpulveriges Gemisch von Arachinsäure und Salpeter unter guter Abkühlung mit Schwefelsäure behandelt wurde. Nach 24 Stunden wurde die Masse schwach erwärmt und langsam in kaltes Wasser gegossen. Die sich abscheidende Verbindung ist wenig in kaltem Alkohol löslich, leicht dagegen in Aether; mehrmals aus Alkohol abgeschieden, schmilzt sie bei 70°. Durch Zinnchlorür wird sie in eine bei 59° schmelzende Amidoarachinsäure $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$ übergeführt. Letztere ist wenig in Aether, mehr in Alkohol löslich. Verbindungen mit Säuren oder mit Metallen konnten nicht erhalten werden.

Cannizzaro und Carnelutti (Gazz. chim.) haben bei längerem Kochen von Santonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor neben einem Kohlenwasserstoff, zwei Isomere des Santonins erhalten. Das Eine, bereits 1874 als Metasantonin beschrieben, krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 160° schmelzen und ein bei 212° schmelzendes, in glänzenden Nadeln anschiessendes Bromderivat $C_{15}H_{17}BrO_3$ bilden. Das andere Metasantonin krystallisirt in harten, bei 136° schmelzenden Prismen, welche mechanisch von der zugleich entstehenden, isomeren Verbindung getrennt werden. Das isomere Bromderivat bildet kleine, bei 114° schmelzende Krystalle. Beide Metasantonine werden durch concentrirte Säuren, Acetanhydrid, Chloracetyl oder Chlorphosphor nicht angegriffen. Sie haben verschiedene Krystallform aber gleiches Drehungsvermögen nach rechts.

Zwei weitere Isomere des Santonins sind von Cannizzaro und Valente (Gazz. chim.) erhalten worden, indem sie Santonsäure mit Eisessig erhitzten. Wird nach dem Abdestilliren der Essigsäure der Rückstand auf 180° erhitzt, so liefert er das bei 127° schmelzende Santonid, erhitzt man aber bis auf 260°, so entsteht das bei 110° schmelzende Parasantonid. Beide werden weder durch Acetanhydrid noch durch Chlorphosphor angegriffen. Beide sind linksdrehend, das Santonid aber stärker als das Parasantonid. Sie haben verschiedene

Krystallform. Mit kochender Kalilauge liefert das Santonid die Metasantonsäure, das Parasantonid dagegen die Parasantonsäure. — Wird die bereits 1876 beschriebene Hydrosantonsäure 4 Stunden lang mit Eisessig auf 140—150° erhitzt, so entsteht das bei 155—156° schmelzende Hydrosantonid $C_{15}H_{20}O_3$, welches mit alkoholischer Kalilauge erwärmt wieder Hydrosantonsäure liefert.

Vom Santonin ausgehend, sind bis jetzt durch Addition der Elemente des Wassers fünf Säuren $C_{15}H_{20}O_4$ erhalten worden. Zunächst die zweibasische Photosantonsäure (Sestini 1874) und ferner die einbasischen Verbindungen: Santoninsäure (Hesse 1873), Santonsäure (Hvoslef 1863, Cannizzaro und Sestini 1873), Metasantonsäure (Cannizzaro 1876) und Parasantonsäure.

Die Metasantonsäure ist nun von Cannizzaro und Valente auch durch Kochen des obigen Santonids mit Kalilauge und ferner durch Erhitzen von Santonsäure auf 290—295° erhalten worden. Bei dieser Temperatur und bei 43—52 mm Druck destillirt dieselbe zum Theil über. Mit Chloracetyl oder Phosphorchlorür giebt sie das Metasantonylchlorür $C_{15}H_{19}O_3Cl$, welches aus Aether in bei 139° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Methylmetasantonat bildet grosse, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 102°.

Aus dem Parasantonid entsteht mittelst Kalilauge oder Salzsäure die Parasantonsäure, eine energische Säure, deren Salze indessen nicht leicht krystallisirt zu erhalten sind. Das analysirte Barytsalz enthält $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$. Der Methyl- und Aethyläther sind wohl krystallisirte Verbindungen. Ersterer schmilzt bei 183—184°, letzterer bei 172°. Mit Chloracetyl oder Phosphorchlorür liefert die Parasantonsäure kein Chlorür, sondern wiederum Parasantonid. — Es kann hier auf diese zahlreichen Santoninderivate nur hingewiesen werden. Bezüglich der Einzelnheiten über Darstellung und Reinigung der Verbindungen ist die betreffende Abhandlung nachzusehen. Für die Beurtheilung der Constitution dieser Körper ist bis jetzt noch kein Anhaltspunkt gewonnen worden.

G. Strüver (Gazz. chim.) giebt ein vergleichendes krystallographisches und optisches Studium der vorerwähnten und noch anderer Derivate des Santonins. Derselbe veröffentlicht ferner seine Messungen der Weinsäure aus *Zeora sordida* im Vergleich mit der von Salkowski aus *Usnea barbata* dargestellten Säure und versinnlicht seine Befunde durch gut ausgeführte Zeichnungen.

R. Panebianco (Gazz. chim.) hat die folgenden Verbindungen dargestellt und unter Strüver's Leitung krystallographisch und optisch untersucht. Benzylsantonat $C_{15}H_{19}(C_7H_7)O_4$ aus Chlorbenzyl und Kaliumsantonat; Schmelzpunkt 84.3° (corr.). Tribenzylamin und sein Chlorhydrat (Schmelzp. 208°), Chloroplatinat, Nitrat (schmilzt mit Zersetzung bei 120°) und Sulfat (ebenso bei 106—107°); ferner den

Tribenzylaminalaun $(SO_4)_4Al_2(C_{21}H_{22}N)_2 + 24H_2O$, welcher gegen 110° im Krystallwasser schmilzt und sich gegen 120° zersetzt. Auch hier sind Zeichnungen beigegeben.

Die bereits früher (diese Berichte XI, 1693) erwähnten Untersuchungen von L. Balbiano über α-Isochlorbuttersäure sind im letzten Heft der Gazz. chim. ausführlicher mitgetheilt.

Auf eine längere Mittheilung von E. Pollacci (Gazz. chim.) über das Gypsen des Mostes, dessen Einfluss auf die Gährung und über die Eigenschaften und Bestandtheile des in dieser Weise erzeugten Weines kann hier nur hingewiesen werden.

In einer früheren Correspondenz (XI, 346) habe ich über eine Angabe von P. Freda berichtet, welcher bei Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure eine neue krystallisirte Verbindung erhalten haben wollte. Ich habe daselbst mitgetheilt, welche Gemengtheile ich in jener ziemlich gemischten Substanz aufgefunden hatte und hielt es für wahrscheinlich, dass ein Theil der Angaben von Freda sich wohl auf unveränderte Gallussäure beziehen möchten. Diese Vermuthung ist jetzt von Freda selbst (Gazz. chim.) bestätigt worden. Er gesteht nun auch zu, dass in der besagten Reaction sich eine Verbindung bildet, welche die charakteristischen Reactionen der Gerbsäure besitzt, und dass relativ kleine Mengen von Arsensäure zu dieser Umwandlung hinreichend sind. Aber insofern weicht er von meinen Resultaten ab, als er angiebt, nach Abscheidung des Arsens durch Schwefelwasserstoff nur wieder Gallussäure erhalten zu haben, sei es, dass er wässrige oder weingeistige, mehr oder weniger concentrirte Lösungen und kleinere oder grössere Mengen von Arsensäure anwandte. Die Gerbsäuresubstanz hat er ferner durch Ausfällen mit concentrirter Salzsäure nur als arsensäurehaltige, leimartig zusammenbackende, in Wasser sehr lösliche, beim Trocknen sich röthende Masse erhalten können, in welcher auf 45.8 pCt. C noch 8—8.6 pCt. As gefunden wurden. Näheres über diese Substanz ist nicht angegeben, und es ist vorerst unbestimmt gelassen, ob sie als eine wohlcharakterisirte Verbindung aufzufassen sei [1]).

---

[1]) In den letzten Wochen habe ich mehrfach Versuche angestellt, um Bedingungen aufzufinden, unter welchen Gallussäure durch Arsensäure entweder gar nicht oder doch in anderer Weise umgewandelt würde, als ich dies früher angegeben habe. Bis heute kann ich jedoch noch keine bestimmte Ansicht darüber äussern, in welchem Umstand etwa die oben erwähnte Angabe einer totalen Rückbildung der bereits umgewandelten Gallussäure begründet sein möchte. In allen meinen letzthin ausgeführten Versuchen habe ich nach bis zum Uebermass fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff und nach allmäliger Abscheidung der nicht umgewandelten und der etwa zurückgebildeten Gallussäure, immer wieder jene schon von J. Loewe beobachtete und später von mir genauer untersuchte Verbindung erhalten, welche in jeder Beziehung die charakteristischen Eigenschaften und das chemische Verhalten der Gerbsäure besitzt. — Zieht man von der oben erwähnten Arsen enthaltenden Substanz den Arsengehalt als Arsensäure ab, so bleibt eine

Eine mehr statistisch gehaltene, kurze Uebersicht der in den letzten 12 Jahren im klinischen Laboratorium des Hospitals von Florenz ausgeführten Analysen von Harn, Concretionen, Blut, pathologischen Secreten etc. ist von G. Roster veröffentlicht worden.

Schliesslich mögen hier noch zwei Abhandlungen von G. Briosi über Traubenfäule (Atti dei Lincei Ser. 3, Vol. I) und über die gummöse Entartung der Orangen (daselbst Vol. II) nur als Literaturnachweis für Agrikulturchemiker erwähnt werden.

---

533. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Hubert Grouven in Leipzig. Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore und Grünlandsmoore. (D. P. No. 2709, v. 13. März 1878.) Die Moormasse (welche bis zu 3.8 pCt. N enthält) wird auf einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt gebracht, auf 100° erwärmt und mit 10 pCt. Wiesenkalk vermischt. Diese Masse kommt sodann in die „Cinirösen", welche zu deren Aufnahme Cylinder enthält. Oben sind die Oefen geschlossen, unten zum Abzug der Dämpfe und Entfernung der Asche offen. Letztere fällt in ein Bassin mit Wasser, welches zugleich einen hydraulischen Abschluss gegen die atmosphärische Luft bildet. Die Cylinder ragen etwas über den Ofen hinaus, um eine leichte Füllung zu ermöglichen. Die abziehenden Gase und Dämpfe werden durch eine stark erhitzte, poröse Masse geleitet, welche aus Moor, Wiesenkreide und Töpferthon hergestellt und in die Form von Drainröhren gepresst ist. Der Kalkgehalt derselben muss zur Erzielung der grössten Wirkung 47 bis 50 pCt. betragen. Die Masse kommt in Cylinder, und der dieselben enthal- Ofen ist ähnlich wie der „Cinirofen" gestaltet und gegen Luftzutritt gesichert. Wenn die Gase diese „Contactmasse" durchstreichen, so wird einmal das Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff mit dem in jenen enthaltenen Kohlenstoff Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, sodann der organisch gebundene Stickstoff in kohlensaures Ammoniak umgewandelt. Beim Austreten aus dem „Ammoniumofen" werden die Gase mittelst eines Exhaustors durch einen Kühlapparat gesogen, wo sich zwei Drittel des Ammoniumcarbonats in Wasser condensiren. Die Lösung desselben wird mit Gyps digerirt um schwefelsaures Ammoniak zu bilden. Das letzte Drittel Ammoniumcarbonat wird gewonnen, indem die Gase bei einer Temperatur von etwa 40° durch Cylinder streichen,

---

Verbindung mit 52.2 bis 52.6 pCt. C zurück, also von der Zusammensetzung der Digallussäure, welche 52.2 pCt. C verlangt. — Was meine neuerdings bezüglich der Umwandlung der Gallussäure angestellten Versuche betrifft, so werde ich, nach Vervollständigung derselben, später an einem anderen Orte ausführlicher darauf zurückkommen.
H. S.

welche mit kleinen aus Gyps (60 pCt.) und Wiesenkreide bestehenden Kügelchen angefüllt sind. Wenn dieses Gypsschrot mit schwefelsaurem Ammoniak gesättigt ist, gelangt es in die Gypsdigestorien, welche eine 18 procentige Ammoniumsulfatlösung liefern. Die von Ammoniak und Kohlensäure befreiten, brennbaren Gase dienen zur Heizung der Oefen und Fabrikräume.

Um die Wärmegrade in dem Ofen zu controliren, hat der Erf. ein Pyrometer construirt, welches aus einer Porzellanröhre besteht, in der sich, zwischen Kohlenpulver gebettet, drei Körner von Kupfer-Antimonlegirungen von verschiedenen Schmelzpunkten befinden.

Ch. Friedel u. James Mason Craft in Paris benutzen das Aluminiumchlorid, ein Reagens, mit Hülfe dessen sie so schöne Synthesen ausgeführt haben, auch dazu, um im Grossen ähnliche Resultate zu erzielen. Nach dem Engl. P. No. 4769, v. 15. Dec. 1877 behandeln sie Kohlenwasserstoffe mit dem genannten Körper in folgende Weise. In einer Retorte wird der Kohlenwasserstoff mit wasserfreiem oder theilweis gewässertem Aluminiumchlorid oder mit Aluminiumoxychlorid oder mit einer Mischung dieser Körper mit andern Metalloxyden, wie Zink-, Eisen-, Bleioxyd, zusammengebracht. Bei mässigen Wärmegraden, zwischen 100° u. 600° erleiden die Kohlenwassserstoffe eine Umwandlung, während welcher atmosphärischer Sauerstoff zugeführt werden mag, oder organische Chloride hinzugesetzt werden. Durch diese Behandlung wird Petroleum z. B. umgewandelt in Gas, leichte Oele und schwere, paraffinhaltige Oele. Wenn Petroleum, Naphta und andere Kohlenwasserstoffe Schwefel enthalten, so werden sie durch dies Verfahren davon befreit. Naphtalin wird in Benzol, Toluol und andere Produkte umgewandelt. Benzol und ähnliche Kohlenwasserstoffe können mit Cyan verbunden werden und so zur Darstellung von Benzoësäure u. s. w. dienen. Das Aluminiumchlorid kann durch andere Metallchloride, wie Eisen- oder Zinkchlorid ersetzt werden. Die Menge der Metallchloride soll 5 bis 20 pCt. der Kohlenwasserstoffe betragen.

Gesellschaft Th. Pilter in Paris. Verfahren zur Behandlung phosphorsäurehaltiger Mineralien mittelst schwefliger Säure unter Druck. (D. P. No. 2661, v. 22. Juli 1877.) Die schweflige Säure ist schon häufig zur Zersetzung der natürlichen Phosphate angewendet worden. Das Neue an dem vorliegenden Verfahren besteht wohl nur darin, dass die Behandlung unter hohem Druck stattfindet, welcher durch die aus dem kohlensauren Kalk der Mineralien entwickelte Kohlensäure hervorgebracht wird. Das Tricalciumphosphat wird dabei in Monocalciumphosphat umgewandelt. Es findet folgende Reaction statt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + 3CaSO_3 + CO_2.$$

Durch Krystallisation und Centrifugiren wird das Calciumsulfit von dem Monocalciumphosphat getrennt. Aus letzterem wird entweder durch Zusatz von Gyps Superphosphat hergestellt, oder es wird durch Zusatz von Kalk als Bicalciumphosphat gefällt, oder endlich es wird auf Phosphor verarbeitet.

Rud. Böttger in Frankfurt a. M. Verfahren zum Befestigen von Bronzefarben auf Holz, Glas und Metall. (D. P. No. 2463, v. 12. März 1878.) Böttger hat bei diesem Verfahren die bekannte bindende Kraft des Wasserglases benutzt. Die Gegenstände werden mit Kaliwasserglaslösung von 30° R. bestrichen und sodann mit Bronzepulver bestreut, welches so fest haftet, dass dasselbe nicht abgewaschen werden kann und einen politurfähigen Ueberzug giebt.

A. Gaved Phillips in Liverpool. Silberextraction aus Kupferniederschlägen. (Engl. P. No. 3923, v. 24. October 1877.) Der Kupferniederschlag, der aus Kupfererzen auf nassem Wege erhalten worden ist, wird mit Kochsalz und Soda gemischt, mit Wasser zu einem Teig angerührt, getrocknet und geröstet. Es entsteht dann Kupferoxyd und Silberchlorid, welches mit heisser Kochsalzlösung ausgelaugt wird.

Raymond Cabuc in Toulouse. Sprengpulver (Engl. P. No. 4732, v. 12. December 1877) besteht aus 70 Salpeter, 12 Schwefel, 5 Russ, 13 Sägemehl oder gebrauchte Gerbstoffe, 2 Eisenvitriol. Die Mengenverhältnisse können variiren. Das Ganze wird bis zum Schmelzen des Salpeters erhitzt und gerührt bis es trocken wird.

Fr. Thewaag in Holzhausen stellt ein alaunhaltiges Schiesspulver dar, welches angeblich ohne Knall explodiren soll, aus 397 Kohle, 429 Salpeter, 252 Schwefel und 538 Alaun. (D. P. No. 1451, v. 14. December 1877.)

Guido Plesch in Schwarzenberg. Verfahren zur Herstellung von rothem und gelbem Arsen aus Arsenmehl und Läutern des aus Mehl und Kies erhaltenen, rohen rothen und gelben Arsenglases unter Benutzung der dabei auftretenden schwefligen Säure und gleichzeitiger Vermeidung von schädlichen Einflüssen auf die Arbeiter und die Umgebung der Fabriken. Die Destillation wird nicht in thönernen sondern in eisernen Retorten, welche horizontal in einem Ofen liegen, mit eisernen Vorlagen und Ableitungsvorrichtung für die schweflige Säure versehen sind, vorgenommen. (D. P. No. 2672, v. 14. Februar 1878.)

Franz Dietrich in Murten. Neuerungen in der Fabrikation von Weinsteinsäure. (D. P. No. 2688, v. 19. April 1878.) Während bei der jetzt üblichen Fabrikationsweise das Kalium des Weinsteins als Chlorkalium oder Kaliumsulfat in so verdünnter Lösung zurückblieb, dass sich die Gewinnung dieser Salze kaum lohnte, gewinnt

Hr. Dietrich das Kalium als Potasche und schlägt dazu folgenden Weg ein: Weinstein wird mit kohlensaurem Kalk (Kreide) fein zermahlen und Wasser unter Druck in Reaction gebracht. Es bildet sich zunächst Calciumtartrat und Bikaliumtartrat:

$$2C_4H_5KO_6 + CaCO_3 = C_4H_4CaO_6 + C_4H_4K_2O_6 + CO_2 + H_2O.$$

Die frei werdende Kohlensäure löst sich unter ihrem eigenen Druck im Wasser auf und bringt dadurch den kohlensauren Kalk in Lösung, welche sich leicht mit dem neutralen Kaliumtartrat umsetzt:

$$C_4H_4K_2O_6 + CaCO_3 + CO_2 + H_2O = C_4H_4CaO_6 + 2KHCO_3.$$

Die Bildung des Monokaliumcarbonats erleichtert die Reaction weiter, indem dasselbe mit dem Weinstein sich umsetzt in neutr. Kaliumtartrat, Kohlensäure und Wasser. Die Endprodukte sind, wie man sieht, Calciumtartrat und doppelkohlensaures Kalium. Bei der Ausführung des Verfahrens wird nur so viel Wasser hinzugesetzt, dass die Lösung des letzteren Salzes möglichst concentrirt wird. Das Mischgefäss, den Apparaten der Mineralwasserfabrikation ähnlich, soll möglichst von der Mischung angefüllt sein. Da beim Einfüllen der Stoffe etwas Kohlensäure verloren geht, so muss anfangs Kohlensäure eingepumpt werden, die natürlich von dem gewonnenen Monokaliumcarbonat geliefert wird.

Aug. Drevermann in Berlin. Verfahren der Zuckergewinnung aus Zuckerkalk, Zuckerstrontian oder Zuckerbaryt mit Hülfe von Magnesiumsulfat. (D. P. No. 2890, v. 30. März 1878.) Das Verfahren bezieht sich auf den Zuckerkalk, der nach dem Scheiblerschen Elutionsverfahren aus der Melasse gewonnen wird. Diese Kalksaccharate werden durch eine Lösung von Magnesiumsulfat zersetzt. Während der Zerlegung ist der den Kalksaccharaten anhaftende Alkohol insofern von Vortheil, als er die Unlöslichkeit des entstandenen Gypses erhöht. (Man sieht, es schliesst sich dies Verfahren dem von Morgenstern angegebenen an, der zum Entkalken und Klären des Rübenzuckersaftes schon vor Jahren das Magnesiumsulfat empfohlen hat.)

David Johnson in Wrexham. Tonisches Getränk. (Engl. P. No. 4736, v. 13. December 1877.) Zusatz von löslichen Phosphaten von Calcium, Eisen und Alkalimetallen, Lactophosphaten oder Phosphor zu Flüssigkeiten, welche allerlei Droguen enthalten.

Berichtigungen.

Heft 14, Seite 1834, Zeile 15 v. u. lies: „Davy“ statt „Dary“.
- 1837, - 8 v. o. lies: „Kouper“ statt „Kupfer“.
- - 1858, - 2 v. u. lies: „Siguira“ statt „Lugnira“.

Nächste Sitzung: Montag, 25. November.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 25. November 1878.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Martius theilt mit, dass der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie, nachdem derselbe vor Kurzem seine Statuten geändert habe, nunmehr auch Nichtfabrikanten zulasse. Dieselben werden als ausserordentliche Mitglieder aufgenommen, haben in den Versammlungen eine berathende Stimme, brauchen aber nur einen Jahresbeitrag von 18 Mark zu zahlen, wofür ihnen das Journal des genannten Vereins geliefert werde.

Herr Martius erwähnt ferner, dass die Commission zur Vorbereitung der Berliner Gewerbe-Ausstellung im Jahre 1879 beschlossen habe, die in Berlin wohnenden wissenschaftlichen Mitglieder aufzufordern, sich an dieser Ausstellung durch Einsendung solcher von Ihnen zuerst dargestellter Präparate zu betheiligen, welche später von Wichtigkeit für die Technik geworden seien. Dieser Antrag soll in nächster Zeit dem Vorstande der Gesellschaft zugehen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Giacomo Ciamician,
Josef Herzig,
Vittorio Tedeschi,
Rudolf Wegscheider,
Julius Eisenberg,
Hugo Fürth,
} I. Wiener Univ.-Laborat.;

Dr. phil. J. Pini, Wolfenbüttel;
Rudolf Andreasch, Graz;
Otto Lüthy, Philadelphia, 334 North 3d Str.;
Dr. phil. Max Mandt, Wiesbaden;
Dr. med. Arthur Christiani, Berlin, Kurfürsten-Str. 43;
James H. Stebbins [aus New-York] Berlin NW., Georgen-Str. 35.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Paul Lauterbach, } stud. chem., Zürich, chem. Laborat.
Emil Kohnstamm, } d. Polytechn. (durch V. Meyer und W. Weith);
M. Hohmann, Heidelberg, Villa Bergheim (durch P. Treadwell und A. Adair);

S. Atkinson, Dispensing Establishment, London, W. 35 Baker Street, Portman Square (durch G. Beuttel und F. Tiemann);

Dr. W. Jeftánowitsch, Riga, Suwarow Str. 20 (durch H. Rohrbeck und A. Bertels);

Dr. F. C. E. van Embden, Apotheker in Utrecht (durch J. H. van't Hoff und H. Wichelhaus);

Dr. med. Ludwig v. Brieger, Physiolog. Institut, Berlin, Dorotheen-Str. 10,
Edward G. Geoghegan, Royal Asylum, Morningside, Edinburg, } (durch Eug. Baumann und Ferd. Tiemann);

E. S. Dias, Compenhia Lisbonense de Illuminacão à Gaz in Lisboã, Rua de Boã Vista (durch R. Biedermann und Th. Schuchardt).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

A. Henninger. De la nature et du rôle physiologique des Peptones. Paris 1878. (Vom Verf.)
Derselbe. Des Uréides. Paris 1878. (Vom Verf.)
J. König. Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Berlin 1879. (Vom Verf.)
Friedrich Carl. Chemischer Kalender für das Jahr 1879. Erlangen. (Vom Verf.)

Der Vorsitzende giebt der Freude Ausdruck, mit welcher er die Gesellschaft in dem prächtigen Saale der neuen Berg-Akademie begrüsse. Als die Berliner Chemiker vor 11 Jahren zu einer wissenschaftlichen Gesellschaft zusammengetreten seien, da habe Niemand wissen können, in welcher Weise sich dieselbe entwickeln werde, und die Gründer des Vereins seien daher glücklich gewesen, als der Director der königl. Berg-Akademie, Herr Geh. Rath Hauchecorne, der jungen chemischen Gesellschaft im guten Vertrauen auf ihre Zukunft in den Räumen des unter seiner Leitung stehenden Institutes ein Asyl gewährt habe. Wenn die Mitglieder der Gesellschaft heute mit Befriedigung auf die erste Dekade ihres Bestehens zurückblickten, so werde sich ein Jeder in Dankbarkeit daran erinnern, dass wir unter dem gastlichen Dache der königl. Berg-Akademie aufgewachsen sind, und dass zumal die Freiheit von äusseren Lebenssorgen, welche wir Herrn Hauchecorne verdanken, nicht wenig zu der gedeihlichen Entfaltung der Gesellschaft beigetragen hat. Während der Sommerferien sei die Berg-Akademie aus den bescheidenen Räumen am Lustgarten in den monumentalen Prachtbau übergesiedelt, in dessen Aula die Gesellschaft heute tage. Denn auch in diesen Räumen habe Hr. Hauchecorne, vielleicht in freundlicher Anerkennung der Vortheile, welche der Bergwissenschaft aus chemischen Studien zugeflossen seien, jedenfalls aber mit einer Liberalität, welche nicht hoch genug

gerühmt werden könne, der chemischen Gesellschaft eine Freistätte geboten. Hr. Hauchecorne habe sich auf diese Weise, wie um die Vergangenheit, so um die Zukunft unseres Vereins ein bleibendes Verdienst erworben, und es sei ihm, dem Vorsitzenden, eine angenehme Pflicht, dem verehrten Manne den Dank der Gesellschaft auszusprechen.

Die Versammlung erhebt sich von den Sitzen.

Noch, bemerkt der Vorsitzende weiter, gereiche es ihm zu besonderer Genugthuung, der Versammlung mittheilen zu können, dass sich Hr. Hauchecorne freundlichst bereit erklärt habe, der Gesellschaft einen Einblick in das neue von ihm geschaffene Institut zu gewähren, und er zweifle nicht daran, dass die Anwesenden in der gehobenen Stimmung, welche der Eintritt in den palatialen Neubau der Berg-Akademie bei Allen hervorgerufen habe, das freundliche Anerbieten mit dem lebhaftesten Dank annehmen würden.

Herr Hauchecorne heisst die Gesellschaft mit dem alten Bergmannsgruss „Glück auf" willkommen und spricht die Hoffnung aus, dass dieselbe der Berg-Akademie in dem neuen Gebäude treu bleiben werde. Die Grundlage für eine gedeihliche Entwicklung aller Zweige der Technik sei die Wissenschaft. Er verkenne durchaus nicht, dass der Bergbau und das Hüttenwesen einen grossen Theil der in diesem Jahrhundert zu verzeichnenden Fortschritte der Chemie verdanken, und wünsche daher um so mehr, dass die chemische Gesellschaft und die Berg-Akademie auch in Zukunft verknüpft bleiben mögen.

Herr Hauchecorne giebt danach eine eingehende Schilderung der Einrichtung des neuen Berginstitutes und ladet die Gesellschaft ein, ihm zur Besichtigung der einzelnen Räume zu folgen. Dies geschieht. Erst gegen ½ 10 Uhr kehrt die Gesellschaft in den Sitzungssaal zurück.

Der Vorsitzende spricht darauf Herrn Hauchecorne für seine liebenswürdige Führung und seine lehrreichen Erläuterungen, denen alle Mitglieder mit grösstem Interesse gefolgt seien, nochmals den Dank der Gesellschaft aus, wonach die letztere zu den wissenschaftlichen Aufgaben des Abends übergeht.

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

Mittheilungen.

534. Julius Thomsen: Einfach gewässertes schwefelsaures Natron und zweifach gewässertes kohlensaures Natron.

(Eingegangen am 18. November.)

Beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung des zehnfach gewässerten schwefelsauren Natrons scheidet sich bekanntlich ein Salz aus der Lösung ab, welches lange als wasserfrei angesehen worden ist; ich erinnere mich aber irgendwo gelesen zu haben, dass das Salz 1 Molekül Wasser enthalten sollte, und ich habe diese Angabe völlig bestätigt gefunden. Das Salz resultirt sowohl beim Erhitzen der bei 30° concentrirter Lösung, als auch bei der Concentration der Mutterlauge, welche nach der Abtrennung der Krystalle entsteht. Das Salz lässt sich leicht von der Mutterlauge auf dem Saugetrichter trennen und zeigt bei der Analyse etwa 1.1 Mol. Wasser. Auch die Existenz des Salzes $Na_2SO_4 . H_2O$ erklärt sich aus dem von Hrn. Coppet (Compt. rend. 79, 167) beobachteten Phänomen, dass wasserfreies Salz, mit Wasser zusammengebracht, eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die gar den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann, denn es bildet sich in diesem Falle das einfach gewässerte Salz. Das Salz verliert bei schwachem Erwärmen leicht sein Wasser und hinterlässt das wasserfreie Salz als eine lockere Masse. Die thermische Analyse zeigt auch, dass dieses erste Wassermolekül mit bedeutend grösserer Wärmetönung als die folgenden 9 Moleküle aufgenommen wird. Aus meiner vor Kurzem publicirten Abhandlung über die Constitution der wasserhaltigen Salze (Journal f. prakt. Chemie (2) 18, 1) geht hervor, dass das erste Wassermolekül mit einer Wärmetönung von 2360^c aufgenommen wird, während die Wärmetönung bei der Aufnahme jedes der folgenden 9 Moleküle nur 1873^c beträgt. Das erste Wassermolekül trennt sich demnach auch in thermischer Beziehung von den übrigen, und die Existenz und Bildung des einfach gewässerten Salzes in der angegebenen Art darf dadurch wohl völlig bestätigt sein.

Beim Erhitzen des geschmolzenen, zehnfach gewässerten kohlensauren Natrons scheidet sich bekanntlich ein wasserärmeres Salz ab, welches leicht von der Mutterlauge durch den Saugetrichter getrennt werden kann. Gewöhnlich wird dieses Salz als einfach gewässertes betrachtet; ich habe aber das Salz mehrmals dargestellt und analysirt und 2 Mol. Wasser in demselben gefunden. Dasselbe Salz bildet sich auch bei der Concentration der Mutterlauge. Es verliert in trockner Luft sehr leicht 1 Mol. Wasser. Die thermische Untersuchung (vergl. l. c.) zeigt, dass das erste Wassermolekül mit

einer Wärmeentwicklung von 3382°, das zweite mit 2234° aufgenommen wird, das dritte und vierte jedes mit 2109°. Die beiden ersten Wassermoleküle sind demnach nicht gleich stark gebunden, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1878.

---

535. Julius Thomsen: Ueber die Zusammensetzung des auf nassem Wege gebildeten Schwefelkupfers.

(Eingegangen am 18. November.)

Wenn eine Lösung eines Kupferoxydsalzes mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird, bildet sich gleichzeitig mit dem Niederschlage eine unklare Flüssigkeit, die sich erst durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff klärt. Wenn nach vollständigem Absitzen des Niederschlages dieser mit einer ungefärbten Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelammonium übergossen wird, bildet sich eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, und der Niederschlag trennt sich leicht und schnell ab. Die gelbe Lösung bildet mit verdünnten Säuren einen starken Niederschlag von Schwefel; es hat demnach der ursprüngliche Niederschlag Schwefel an die Lösung des Schwefelnatriums abgegeben. Ebenfalls giebt eine ammoniakalische Kupferoxydlösung durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff nach Abtrennen des Niederschlages eine stark gelb gefärbte Lösung von schwefelhaltigem Schwefelammonium.

Wenn eine verdünnte Lösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. $CuSO_4 + 400\,H_2O$, mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von Schwefelnatrium niedergeschlagen wird, bildet sich eine schwarze Flüssigkeit, die sich selbst nach 1 bis 2 Tagen nicht klärt; wenn dagegen die Lösung des Kupfersalzes mit der doppelten Menge der Schwefelnatriumlösung niedergeschlagen wird, bildet sich gleich ein schwarzer Niederschlag und eine stark gelbe Flüssigkeit, die mit Säuren Schwefel abscheidet.

Die Erklärung dieser Phänomene mag wohl diejenige sein, dass der in Kupferoxydlösungen mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium entstandene Niederschlag nicht CuS ist, sondern ein Gemisch von Schwefel mit einem ärmeren Schwefelkupfer.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des gebildeten Schwefelkupfers wurde die Lösung $CuSO_4 + 400\,H_2O$ mit ihrem doppelten Aequivalent der Lösung $Na_2S + 400\,H_2O$ niedergeschlagen, die stark gelbe Flüssigkeit abfiltrirt, und der Niederschlag ausgesüsst. Ueber Kalk bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wird die Verbindung wasserfrei und zeigt dann die Zusammensetzung Cu_4S_3.

Eine thermische Untersuchung der hierher gehörenden Phänomene, bezüglich welcher ich auf meine bald erscheinende Abhandlung über die Schwefelmetalle verweise, zeigt, dass die Affinität des Kupfers zum Schwefel mit der Bildung der Verbindung Cu_2S befriedigt ist, welche Verbindung sich unter einer Wärmeentwickelung von 20240° bildet, und dass eine fernere Aufnahme von Schwefel ohne bemerkenswerthe Wärmetönung stattfindet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1878.

---

536. Julius Thomsen: Ueber Zinksulfhydrat.

(Eingegangen am 18. November.)

Wenn eine verdünnte Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Schwefelnatriumlösung versetzt wird, bildet sich ein Niederschlag, der die ganze Zink- und Schwefelmenge enthält, und eine neutrale Lösung von Natriumsulfat; der Niederschlag ist wasserhaltiges Schwefelzink. Wenn die Zinksulfatlösung mit einer äquivalenten Menge einer Natriumsulfhydratlösung niedergeschlagen wird, ist die Zersetzung ebenfalls vollständig; der Niederschlag enthält die ganze Zinkmenge, und die Lösung reagirt schwach sauer; der Niederschlag ist wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Wenn dagegen eine Zinksulfatlösung mit dem doppelten Aequivalent einer Lösung von Natriumsulfhydrat versetzt wird, erhält man keinen Niederschlag, sondern eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit. Die Lösung giebt sowohl mit Natron als mit Säuren einen Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher Zinksulfhydrat. Auch zersetzt sich die Lösung nach Verlauf einiger Stunden allmählig, indem sich ein schleimiger Niederschlag bildet, der durch Erwärmen der Flüssigkeit sich wieder löst.

Das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulfhydrat ist demnach ganz analog derjenigen der Lösung gegen Natronhydrat; denn eine äquivalente Menge Natronhydrat zersetzt die Zinksulfatlösung vollständig, indem sich ein Niederschlag von Zinkoxydhydrat bildet, während ein Ueberschuss von Natronhydrat mit der Zinklösung eine klare Lösung bildet, die Zinkoxydnatronhydrat enthält; es lässt sich demnach Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat, wie Zinkoxydhydrat in Natronhydrat lösen.

Bezüglich der thermischen Untersuchung der hierher gehörenden Phänomene verweise ich auf meine bald erscheinende Abhandlung über die Schwefelmetalle.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1878.

---

537. Alex Naumann: Ueber Dichte und Zersetzung des Dampfs der Untersalpetersäure unterhalb ihres Siedepunkts bei verschiedenem Druck.

(Eingegangen am 18. November.)

Von den schon länger bekannten Dichten des von der Untersalpetersäure oberhalb ihres Siedepunkts gelieferten Dampfs ergaben besonders die bei Atmosphärendruck von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost[1]) in grösserer Zahl ausgeführten Bestimmungen eine theilweise mit steigender Temperatur zunehmende und gegen 140° vollendete Zersetzung der Moleküle N_2O_4 in Moleküle NO_2[2]).

Dieselben bestätigten das aus der mechanischen Gastheorie bezüglich des Verlaufs der Dissociation bei steigender Temperatur abgeleitete allgemeine Gesetz[3]), wonach „die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zuwachse der Zersetzung von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen".

Neuerdings hat L. Troost[4]) ohne Angabe des Versuchsverfahrens als Ergebnisse zweier Bestimmungen unter sehr geringem Druck bei 27° die Werthe 1.6 für 35 mm und 1.59 für 16 mm mitgetheilt, welche der für die vollständige Spaltung in Moleküle NO_2 berechneten Dichte 1.59 gleichkommen. Hierdurch werde ich an die noch ausstehende Veröffentlichung einer Reihe einschlägiger Beobachtungen erinnert, welche ich 1871 bei Lufttemperaturen des Versuchszimmers unter theilweiser Mitbenutzung der damaligen Januarkälte angestellt habe, in der Absicht, den Einfluss des Drucks auf die Dissociation kennen zu lernen.

In das Vacuum, welches für einen Theil der Versuche durch eine kolbenförmige Erweiterung der Glasröhre auf 200 bis gegen 400 ccm vergrössert war, wurde die Untersalpetersäure in möglichst dünnwandigen und thunlichst angefüllten zugeschmolzenen Glaskügelchen eingeführt. Nachdem die ganze Vorrichtung die gleichmässige Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde das Glaskügelchen gesprengt durch Anschlagenlassen an die innere Glaswand oder, wenn dieses versagte, durch vorsichtiges Annähern eines glühenden Köhlchens. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde dann von 5 zu 5 Minuten

---

[1]) Compt. rend. 1867, 64, 237.

[2]) Alex Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 6, 205; auch Alex Naumann, allgem. u. physikal. Chemie S. 240 ff.

[3]) Alex Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 366; auch Alex Naumann, allgem. und physikal. Chemie S. 239, oder Thermochemie 1869, S. 59.

[4]) Compt. rend. 1878, 86, 1395.

gemessen, um über die Grösse des Einflusses der langsam statthabenden Zersetzung der Untersalpetersäure durch das Quecksilber ein Urtheil zu gewinnen. Es ergab sich im Mittel, bei unbedeutenden Abweichungen der Einzelversuche, ein Aufstieg der Quecksilbersäule in den ersten 5 Minuten um 1.5 mm; in den folgenden 10 Minuten von 1.1 mm; in den folgenden 5 Minuten von 0.7 mm; in den folgenden 10 Minuten von 0.7 mm; also nach der ersten halben Stunde von im Ganzen 4 mm. Die benutzte Ablesung nach etwa 10 Minuten liess daher wohl etwas zu grosse, aber jedenfalls vergleichbare Werthe für die Dichte des Untersalpetersäuredampfs erwarten. Dieselben sind in der nächstfolgenden Tabelle nach aufsteigenden Temperaturen zusammengestellt, und der ihnen entsprechende Zersetzungsgrad in Procenten berechnet worden nach der Gleichung[1])

$$p = \frac{100\,(d - D)}{D},$$

worin d die der Formel N_2O_4 entsprechende theoretische Dampfdichte 3.18 und D die jeweilig beobachtete Dichte bezeichnet.

Bestimmungen der Dichte des Untersalpetersäuredampfs.

Gewicht g	Volum ccm	Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungsgrad pCt.
0.0977	152	— 6°	125.5	3.01	5.6
0.1218	192	— 5	123	2.98	6.7
0.0602	142.5	— 3	84	2.92	8.9
0.1074	140	— 1	153	2.87	10.8
0.1315	198	+ 1	138	2.84	11.9
0.0968	139	+ 2.5	145	2.84	11.9
0.1684	204.5	+ 4	172.5	2.85	11.6
0.0987	135.5	+ 10.5	163	2.73	16.5
0.1766	206	+ 11	190	2.76	15.2
0.1500	201.5	+ 14.5	175	2.63	20.9
0.1413	147	+ 16	228.5	2.65	20.0
0.2376	248.5	+ 16.5	224	2.57	23.7
0.1430	203	+ 16.8	172	2.55	24.7
0.1002	144.5	+ 17.5	172	2.52	26.2
0.2721	225.5	+ 18	279	2.71	17.3
0.2058	388	+ 18.5	136	2.45	29.8
0.2124	165	+ 20	301	2.70	17.8
0.1431	239.5	+ 20.8	153.5	2.46	29.3
0.1461	242	+ 21.5	161	2.38	33.7
0.1382	382.5	+ 22.5	101	2.28	39.0
0.1196	237	+ 22.5	136.5	2.35	35.3

Nach vorstehender Beobachtungsreihe tritt bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung ein, wie bei gleichem Druck mit zunehmender Temperatur. Man muss daher schliessen, dass mit abnehmendem Druck auch die

[1]) Alex Naumann, Thermochemie 1869, S. 61, oder allgem. u. physikal. Chemie S. 240.

Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, niedriger zu liegen kommt.

Um die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Zersetzungsgrad deutlicher hervortreten zu lassen, sind in den nachfolgenden drei Tabellen einige Beobachtungen geeignet gruppirt, und zwar in der ersten für annähernd gleiche Temperaturen, in der zweiten für annähernd gleiche Drucke und in der dritten, unter Mitbenutzung der Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost (D. und Tr.), für annähernd geiche Zersetzungsgrade.

Gleiche Temperaturen.

Temperatur	Druck	Dichte	Zersetzungsgrad
18°	279 mm	2.71	17.3 pCt.
18.5	136	2.45	29.8 -
20	301	2.70	17.8 -
20.8	153.5	2.46	29.3 -

In den beiden vorstehenden Fällen bedingt bei nahezu gleichen Temperaturen der Rückgang des Drucks bis zur Hälfte, um ungefähr 150 mm, eine Abnahme der Zersetzung etwa von 29.5 pCt. auf 17.5 pCt. Die nämliche Abnahme der Zersetzung erfordert bei gleichbleibendem Druck einer Atmosphäre gemäss den Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost eine Temperaturabnahme von etwa 40° auf 22°.

Gleiche Drucke.

Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungsgrad pCt.	Unterschied der Temperatur	Unterschied des Zersetzungsgrads	Quotient
—1°	153	2.87	10.8	21.8	18.5	0.9
20.8	153.5	2.46	29.3			
10.5	163	2.73	16.5	11	17.2	1.6
21.5	161	2.38	33.7			
14.5	175	2.63	20.9	2.3	3.8	1.7
16.8	172	2.55	24.7	0.7	1.5	2.1
17.5	172	2.52	26.2			
1	138	2.84	11.9	17.5	17.9	1.0
18.5	136	2.45	29.8	4	5.5	1.4
22.5	136.5	2.35	35.3			

Bei gleichem Druck nehmen die auf Temperaturerhöhungen um gleich viel Grade bezogenen Zersetzungszuwachse mit steigender Temperatur zu, wie in jeder der beiden letzten Gruppen von je drei Beobachtungen die Quotienten der Zersetzungsunterschiede durch die Temperaturunterschiede erkennen lassen. Dieses Verhalten entspricht dem oben erwähnten, allgemeinen Gesetz des Dissociationsgangs, da in den vorliegenden Fällen die Zersetzungstemperatur, welche 50 pCt. zersetzter Verbindung zeigen würde, noch nicht erreicht ist.

Gleiche Zersetzungsgrade.

Temperatur	Druck mm	Zersetzungsgrad pCt.	Unterschied der Temperatur	Unterschied des Drucks	Quotient
D. u. Tr. 26.7°	755.5[1])	19.96	10.7	527	49
16	228.5	20.0			
D. u. Tr. 35.4	755.5	25.65	18.6	583.5	31.3
16.8	172	26.2			
D. u. Tr. 39.8	755.5	29.23	19	602	31.7
20.8	153.5	29.3			
D. u. Tr. 39.8	755.5	29.23	21.3	619	29
18.5	136	29.8			
D. u. Tr. 49.6	755.5	40.0	27.1	654.5	24.2
22.5	101	39.0			

Mit der Annäherung an die Zersetzungstemperatur, an die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, vergrössert sich der Einfluss einer gleichen Druckänderung auf die Zersetzung im Vergleich zu demjenigen der Temperaturänderung, wie die obigen Quotienten der Druckunterschiede durch die Temperaturunterschiede zu ersehen gestatten.

Auf die hervorgehobenen Regelmässigkeiten möchten sich die Schlussfolgerungen aus der mitgetheilten Versuchsreihe zu beschränken haben. Ein in mathematischer Form einfach ausdrückbares, allgemein giltiges Gesetz der Abhängigkeit des Zersetzungsgrads vom Druck dürfte vorläufig auch von umfassenderen Beobachtungen fast ebensowenig zu erwarten sein, wie bis jetzt ein solches für die Abhängigkeit des Siedepunkts vom Druck erkannt ist.

Giessen, November 1878.

---

538. Edgar J. Smith: Ueber die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums.

(Eingegangen am 21. November.)

Nach einer kürzlichen Mittheilung von J. W. Clarke (diese Berichte XI, 1409) lässt sich das Cadmium nicht auf elektrolytischem Wege quantitativ bestimmen, weil dasselbe aus ammoniakalischer Lösung schwammförmig gefällt wird.

Als meine Aufmerksamkeit auf diese Angabe gelenkt wurde, fiel mir ein, dass sich vielleicht ein günstigeres Resultat erzielen liesse,

---

[1]) Deville und Troost erwähnen nur, dass während ihrer Versuche das Barometer zwischen 747 mm und 764 mm geschwankt habe. Desshalb ist für die vorliegende Vergleichung der mittlere Druck von 755.5 mm für alle Versuche angenommen worden.

wenn statt des Chlorids in Ammoniak eine andere Salzlösung angewandt würde. Zu diesem Ende versuchte ich die wässrige Lösung des Cadmiumacetats mit vollständig befriedigendem Erfolge.

I. 0.1450 g Cadmiumoxyd wurden in Essigsäure aufgelöst, und die überschüssige Säure auf dem Wasserbade verdampft. Der Platintiegel, welcher die Acetatlösung enthielt, wurde dann zur Hälfte mit Wasser gefüllt und nachher mit dem negativen Pole einer zweizelligen Bunsenschen Batterie in Verbindung gebracht. Mit dem positiven Pole war ein Platindraht verbunden, der in die Acetatlösung eintauchte. Das Metall setzte sich in einer sehr regelmässigen und krystallinischen Schicht auf den Seiten des Tiegels ab und war nach dreistündigem Durchleiten des Stromes völlig ausgefällt. Nachdem der Tiegel ausser Verbindung mit der Batterie gebracht, und die verdünnte essigsaure Lösung abgegossen war, wurde der metallische Niederschlag zuerst mit reinem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, sodann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das metallische Cadmium wog 0.1270 g, entsprechend 87.58 pCt. Cd. Die berechnete Menge Cadmium in dem Oxyde ist 87.50 pCt. Cd.

II. 0.2046 g Cadmiumoxyd wurden in einen geräumigen Platintiegel gethan und in Essigsäure aufgelöst. Nach der Verdampfung der überschüssigen Säure wurde Wasser zu der Lösung zugesetzt, die jedoch ziemlich concentrirt blieb. Das Platingefäss wurde nun mit dem negativen Pole einer kleinen, zweizelligen Chromsalzbatterie verbunden, während mit dem Drahte des positiven Poles ein kleiner Platintiegel verbunden wurde, der in die im grösseren Gefässe befindliche Lösung eintauchte. Der Abstand beider Tiegel betrug 3 mm. Das ausgeschiedene Metall war hier wie im obigen Falle sehr krystallinisch. Das Auswaschen und Trocknen wurde auf dieselbe Weise wie oben ausgeführt. Das gefundene Metall wog 0.1790 g, entsprechend 87.48 pCt. Cd.

Die nöthige Zeit zur Ausscheidung des Metalls betrug zwischen drei und vier Stunden.

Um gute Resultate zu erzielen, muss man einen ziemlich starken Strom und eine Lösung anwenden, deren Concentration etwa 1 : 50 ist.

Philadelphia, 31. October.

Chem. Universitätslaboratorium von Pennsylvanien.

---

539. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Propylgruppe im Cymol.

(Eingegangen am 25. November.)

Trotz der bereits vor zehn Jahren von Fittig und später mit entscheidenderem Resultat von Fittica ausgeführten Synthese des Cymols aus Bromtoluol und Normalpropyljodid wird die Frage nach

der Natur der Propylgruppe im Cymol vielfach als eine noch offne betrachtet. Ich habe es daher nicht für überflüssig gehalten, jene Synthese zu wiederholen, um aus dem dabei entstehenden Kohlenwasserstoff die Sulfonsäure darzustellen und einige Derivate derselben mit den entsprechenden, wohlcharakterisirten Cymolderivaten zu vergleichen, die ich gelegentlich früherer Arbeiten dargestellt hatte.

Je 50 g Parabromtoluol und 50 g Normalpropyljodid, beide äusserst sorgfältig gereinigt, wurden mit 40 g trockenem Aether und 25 g Natrium zusammengebracht.

Die Einwirkung fand schon in der Kälte statt und war, obgleich die Temperatur zwischen 0 und + 5° erhalten wurde, in etwa 5 Stunden völlig beendet.

Bei der Destillation des Kolbeninhalts ging nach dem Aether eine gelbliche, dunkelblau fluorescirende Flüssigkeit über, welche wesentlich aus regenerirtem Toluol, Ditolyl und dem entstandenen Propyltoluol bestand.

Das letztere war in erheblicher Menge vorhanden und liess sich durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren über Natrium ziemlich leicht in völlig reinem Zustande isoliren.

Zwei Operationen mit den angegebenen Mengen lieferten mir schliesslich 4 g des constant zwischen 175 und 176° siedenden Kohlenwasserstoffs, ausser einem etwas kleineren Rest, der zwischen 165 und 175° überging und sich bis auf einen kleinen Gehalt an Toluol mit jenem Kohlenwasserstoff identisch erwies.

Der reine Kohlenwasserstoff wurde bei 100° in gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst, und die erkaltete Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in zwei Schichten zerlegt. Die abgehobene, concentrirte Lösung der Sulfonsäure blieb beim Abkühlen zunächt flüssig, erstarrte dann aber sofort auf Zusatz eines verschwindend kleinen Splitters fertiger, krystallisirter Cymolschwefelsäure.

Das gut krystallisirende Bariumsalz der Sulfonsäure war in der Hitze sehr leicht, in der Kälte viel schwerer löslich. Es stimmte dem Ansehen nach vollständig mit dem cymolschwefelsauren Barium überein.

1.3806 g des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Bariumsalzes verloren bei 130° 0.1215 g Wasser = 8.80 pCt. (Das cymolschwefelsaure Barium krystallisirt mit 3 Mol. H_2O = 8.75 pCt.)

Für die Löslichkeitsbestimmung wurde eine ziemlich verdünnte, heisse Lösung des wiederholt umkrystallisirten Bariumsalzes bei einer zwischen 12 und 14° schwankenden Temperatur zur Krystallisation gebracht. 50 ccm der Mutterlauge gaben nach dem Verdampfen und Trocknen bei 130° 1.102 g des wasserfreien Salzes.

Nach Kraut[1]) enthalten 50 ccm einer bei 12° gesättigten Lösung von cymolschwefelsauren Barium 0.977 g trocknes Salz.

Beilstein[2]) fand, dass 100 Theile Wasser bei 16.2° 2.503 Theile des wasserfreien, cymolschwefelsauren Salzes lösen.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate ist so vollständig, wie sie füglich erwartet werden durfte.

Schon Fittig[3]) fand übrigens das Bariumsalz aus seinem synthetischen Propyltoluol übereinstimmend mit dem aus Cymol entstehenden.

Das Natriumsalz bildete, durchaus wie das der Cymolschwefelsäure, grosse, rhombische Blätter, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft verwitterten. Durch Zusammenreiben dieses gut krystallisirten und dann verwitterten Salzes mit Phosphorpentachlorid wurde das Chlorid, und aus diesem durch Digeriren mit Ammoniak das Amid der Sulfonsäure dargestellt.

Das Amid wurde mehrmals aus verdünntem Weingeist und endlich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildete dann bei langsamer Ausscheidung grosse, dünne Blätter, die auf Fliesspapier zu einer perlmutterglänzenden Haut eintrockneten und von den ebenso dargestellten, blättrigen Krystallen des Cymolsulfamids nicht zu unterscheiden waren.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt constant bei 111—112°.

Den Schmelzpunkt des reinen Sulfamids aus Camphercymol fand ich[4]) früher bei 112°.

Auch die Silberverbindung des Amids glich völlig derjenigen des Cymolsulfamids. Die durch Salzsäure aus diesen Silberverbindungen wieder abgeschiedenen Amide schmolzen völlig übereinstimmend bei 112°.

Zu den verschiedenen Reactionen, welche für die Annahme der normalen Propylgruppe im Cymol sprechen, kommt also die vollständigste Uebereinstimmung der hier verglichenen Derivate des Cymols und des synthetischen Parapropyltoluols hinzu, so dass meiner Ansicht nach an der Identität der beiden Kohlenwasserstoffe nicht mehr gezweifelt werden kann.

Immerhin hätte ich sehr gern durch Darstellung der entsprechenden Derivate des Paraisopropyltoluols den Beweis vervollständigt, bin aber bei dem Versuch der Synthese dieses Kohlenwasserstoffs kaum

---

[1]) Annal. d. Chem. 192, S. 225.
[2]) Diese Berichte VI, 1182.
[3]) Annal. d. Chem. 149, S. 335.
[4]) Annal. d. Chem. 184, S. 194. (Berger — diese Berichte X, S. 976 — hat später den Schmelzpunkt zu 110° angegeben.)

glücklicher gewesen, als Fittig und Hoogewerff[1]). Als reines Isopropyljodid und Parabromtoluol genau in der oben angegebenen Weise mit Natrium behandelt wurden, verlief die Reaction sehr wesentlich langsamer, als bei Anwendung von normalem Propyljodid. Die Hauptmenge des Jodids blieb unangegriffen. Das hellgelbe, grün fluorescirende Destillat enthielt ausserdem in grösserer Menge nur Toluol und Ditolyl. Nur eine höchst geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs destillirte zwischen 150 und 170°, konnte aber von Toluol nicht vollständig befreit werden. Die wenigen Tropfen, die schliesslich als fast frei von Toluol betrachtet werden konnten, lieferten kein wohlcharakterisirtes Sulfamid.

Auch ein Hülfsmittel, dessen ich mich in Fällen eines in der Kälte zu trägen Verlaufs der Fittig'schen Synthese mehrfach mit Vortheil bedient habe, nämlich das Hinzutröpfeln von etwas Essigäther, änderte hier nichts an jenem ungünstigen Resultat.

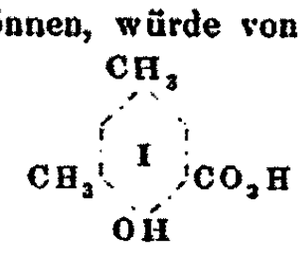
---

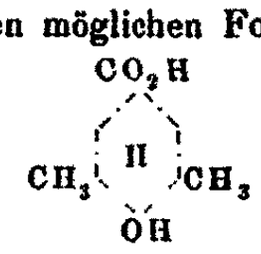
540. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Oxymesitylensäure.

(Eingegangen am 25. November.)

In einer ausführlicheren Arbeit, deren Resultate in den Annalen d. Chem. zur Veröffentlichung gelangen, habe ich nachgewiesen, dass die einzige bisher bekannte, von Fittig und Hoogewerff durch Schmelzen von mesitylenschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd erhaltene Oxymesitylensäure bei längerer Dauer jener Operation zu einer Oxyuvitinsäure und endlich sehr langsam zu Oxytrimesinsäure oxydirt wird, nicht aber, wie ihre Entdecker glaubten, unter Abspaltung von Kohlensäure ein festes Xylenol liefert.

Der Zusammenhang der Oxymesitylensäure mit einem festen Xylenol, welches nur das von mir beschriebene 1, 2, 3 Metaxylenol hätte sein können, würde von den beiden möglichen Formeln





die zweite als die richtige haben erkennen lassen. Da ich aber die Identität des von Fittig und Hoogewerff für Xylenol gehaltenen Phenols mit dem Mesitol von Biedermann und Ledoux festgestellt habe, fällt jener Beweisgrund fort. Ich habe desshalb aus der Oxymesitylensäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 205° ein wirkliches Xylenol abgespalten, um über die Stellung des Hydroxyls zum Carboxyl in jener Säure Aufschluss zu erhalten.

---

[1]) Annal. d. Chem. 149, S. 337.

Das resultirende Xylenol war das flüssige Metaxylenol, für welches ich die Stellung 1, 3, 4 bewiesen habe.

(Es erstarrte nicht bei — 20°, destillirte vollständig zwischen 208 und 212°, färbte sich mit Eisenchlorid in seiner sehr verdünnten, wässerigen Lösung hellblau, in weingeistiger Lösung dunkelgrün, gab mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren, von denen die eine das leicht zu identificirende, ziemlich schwer lösliche Bariumsalz bildete, und lieferte bei längerem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die bei 151° schmelzende Oxytoluylsäure.)

Der Oxymesitylensäure kommt danach die erste der obigen Formeln zu. Mit dieser Erkenntniss war zugleich die Möglichkeit gegeben, die Constitution der beiden Nitromesitylensäuren zu ermitteln, von denen die eine von Fittig[1]), die andere von Geibel[2]) bereits vor zehn Jahren dargestellt worden war. Inzwischen ist aber die Entscheidung über jene Constitution schon von H. Schmitz[3]) dadurch herbeigeführt, dass aus den beiden Amidomesitylensäuren durch Destillation mit Kalk die betreffenden Metaxylidine dargestellt und mit bekannten Xylidinen verglichen wurden.

Immerhin schien es mir von Interesse, das Resultat dieser Untersuchungen durch Feststellung der Beziehungen zwischen Nitro- und Oxymesitylensäuren zu bestätigen, namentlich da die sehr abweichenden Angaben über die beiden Nitrosäuren zu einer wiederholten Darstellung dieser Säuren aufzufordern schienen.

Den Schmelzpunkt der als Nebenprodukt bei der Bereitung der Mesitylensäure gewonnenen Nitrosäure fand Fittig bei 218°.

Die Säure lieferte ein ziemlich schwer lösliches Bariumsalz mit 6 resp. 2 Mol. Krystallwasser. Geibel beobachtete, dass beim Nitriren von fertiger Mesitylensäure zwei Nitrosäuren entstehen. Die von ihm als Isonitromesitylensäure bezeichnete stammte aus einem schwer löslichen Bariumsalz mit $4H_2O$ und schmolz bei 179°. Die in grösserer Menge entstandene Nitromesitylensäure, deren ebenfalls mit $4H_2O$ krystallisirendes Bariumsalz sehr leicht löslich war, schmolz bei 217°.

Auf Grund der nahe übereinstimmenden Schmelzpunkte hielt Geibel diese letztere Säure für identisch mit der Fittig'schen.

H. Schmitz hat nunmehr bestätigt, dass durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mesitylensäure zwei Nitromesitylensäuren entstehen. Für diejenige, welche das leicht lösliche Bariumsalz liefert, fand er den Schmelzpunkt bei 210—212°, während die aus dem schwer löslichen Bariumsalz erhaltene Säure je nach Umständen bei 174 bis 176°, oder bei 167—168°, oder endlich bei 214—220° schmolz.

---

[1]) Annal. d. Chem. 141, S. 144.
[2]) Inaug.-Dissertation. Leipzig 1868.
[3]) Annal. d. Chem. 193, S. 160.

Auf Grund der Schwerlöslichkeit der Bariumsalze und nach directer Vergleichung erklärt Schmitz nunmehr diese bei verschiedenen Temperaturen schmelzende Säure für identisch mit der Fittig'schen.

Ich habe nun ganz reine, gross krystallisirte Mesitylensäure (Schmelzpunkt 169°) ganz nach den Angaben von Schmitz in fein zerriebenem Zustande allmälig in rauchende Salpetersäure eingetragen, die beiden dabei entstehenden Nitromesitylensäuren in die Bariumsalze übergeführt und diese durch Krystallisation getrennt, was bei ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit äusserst leicht ausführbar ist.

Die Bariumsalze entsprachen durchaus der Beschreibung von Schmitz, und im Wesentlichen lässt sich von den daraus wieder abgeschiedenen Säuren dasselbe sagen. Die höchst eigenthümlichen Schmelzpunktverschiebungen bei der von Schmitz dargestellten β-Nitromesitylensäure habe ich indess nicht ganz in derselben Weise beobachtet.

Meine aus dem schwer löslichen Bariumsalz abgeschiedene Säure schmolz völlig constant bei 179°, also genau bei der bereits von Geibel angegebenen Temperatur [1]). Die Säure wurde aus grossen Mengen heissen Wassers, dann mehrmals aus Weingeist (von 50—60 pCt.) krystallisirt, ohne dass sich dieser Schmelzpunkt im Geringsten änderte.

Ich löste sie nun in kaltem, absoluten Alkohol und liess die Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Der Rückstand schmolz genau wieder bei 179°. Als ich dann aber die Säure mit einer so geringen Menge entwässerten Alkohols zum Sieden erhitzte, dass beim Erkalten die Ausscheidung ziemlich grosser, compacter Krystalle eintrat, zeigten diese einen ganz andern, aber wieder ganz constanten Schmelzpunkt. Sie schmolzen nämlich erst bei 223°. Ein auffallendes Erweichen ging dem Schmelzen nicht voraus, wenn ganz absoluter Alkohol, wohl aber wenn etwas verdünnter Alkohol angewandt, oder absichtlich eine Spur der aus Wasser abgeschiedenen Säure zugesetzt war.

Nur in diesen beiden Fällen war auch der Erstarrungspunkt wesentlich niedriger, als der Schmelzpunkt. Die aus ganz absolutem Alkohol während des Erkaltens ausgeschiedenen Krystalle erstarrten bei nicht zu schneller Abkühlung nahe unter 220°, ebenso wie die aus Wasser abgeschiedene und bei 179° schmelzende Säure schon bei 175° stets wieder vollständig erstarrt war.

Wird die bei 223° schmelzende Substanz mit Wasser oder mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht, so scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten resp. beim Uebersättigen mit Salzsäure wieder die bei 179° schmelzende Säure ab.

---

[1]) Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden bei ganz eintauchender Quecksilbersäule mit einem abgekürzten Geissler'schen Thermometer ausgeführt, an welchem reines Anilin unter 770 mm Druck genau bei 185° siedete.

Ich kann aus diesen Beobachtungen nicht entnehmen, dass die β-Nitromesitylensäure mit überzähligen Schmelzpunkten behaftet sei, sondern nur, dass sie durch Krystallisiren aus heissem, absoluten Alkohol in eine bei 223° schmelzende Substanz verwandelt wird, die beim Auflösen in heissem Wasser wieder die ursprüngliche Säure liefert.

Vermuthungen über die Natur der bei 223° schmelzenden Substanz würde ich einstweilen nicht durch entscheidende Versuche zu stützen vermögen, da ich die β-Nitromesitylensäure nur in geringer Menge dargestellt habe.

Die aus dem leicht löslichen Bariumsalz abgeschiedene, in weit überwiegender Menge entstandene α-Nitromesitylensäure schmolz genau bei 212°.

Die daraus dargestellte α-Amidomesitylensäure entsprach der Beschreibung von Schmitz, ihren Schmelzpunkt fand ich indess nicht bei 186—187°, sondern bei 190°.

Sehr nahe über diesem Schmelzpunkt beginnt sie sich zu zersetzen, und zwar zunächst unter Bildung einer leichter schmelzbaren Substanz, so dass die wiederholt etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzte Amidosäure bei immer niedrigerer Temperatur wieder zum Schmelzen gebracht werden kann.

Die α-Amidomesitylensäure wurde in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, und dieser Lösung in kleinen Portionen und in unzureichender Menge eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium zugesetzt, worauf die Flüssigkeit im Wasserdampfstrom destillirt wurde.

Die mit den Wasserdämpfen übergehende, farblose, krystallinische Säure färbte sich mit Eisenchlorid intensiv blau. An ihrem Schmelzpunkt (179°) und durch Vergleichung der Bariumsalze wurde sie leicht als mit der aus Mesitol entstehenden Oxymesitylensäure identisch erkannt.

Die auf die angegebene Weise erhaltene Oxymesitylensäure war nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Weingeist völlig rein, falls das salpetrigsaure Kalium nicht in zu grosser Menge, nämlich nicht bis zur Bildung eines gelblichen Niederschlags, der Amidosäure zugesetzt wurde; andernfalls waren die zuerst destillirenden Antheile der Oxysäure durch eine gelbe, stickstoffhaltige Säure verunreinigt, die sich aus dem heissen Destillat zunächst als harzartige, weiche Masse ausschied.

Nachdem Schmitz die Constitution der α-Amidomesitylensäure durch Darstellung des entsprechenden Metaxylidins und ich diejenige der Oxymesitylensäure durch Abspaltung des 1, 3, 4 Metaxylenols ermittelt hatte, finden unsere Resultate in der hier beschriebenen Ueberführung der Amido- in die Oxysäure ihre gegenseitige Bestätigung.

541. F. Beilstein u. A. Kurbatow: Ueber das Verhalten einiger Nitrokörper gegen Schwefelwasserstoff.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In der Hoffnung nur eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduciren, liessen wir alkoholisches Schwefelammonium auf diesen Körper einwirken, erhielten aber nicht Chlornitroanilin, sondern einen schwefelhaltigen Körper, gebildet durch Austausch von Chlor gegen Schwefel. Zwar giebt Jungfleisch [1]) an, beim Behandeln von Chlordinitrobenzol (dargestellt durch Nitriren von Chlorbenzol) mit Zinn und Salzsäure entstehe ein bei 89° schmelzendes Chlornitroanilin, wir überzeugten uns aber, dass so nur Chlorphenylendiamin $C_6H_3Cl(NH_2)_2$ gebildet wird, für das wir den Schmelzpunkt 86° beobachteten.

Versuche in anderen Reihen überzeugten uns, dass Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur dann reducirend einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht neben Chlor oder einer anderen Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im symmetrischen Nitrodichlorbenzol. In allen anderen Fällen wird durch Schwefelwasserstoff das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder gegen Schwefelwasserstoff ausgewechselt.

1) Chlordinitrobenzol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, (Schmelzp. 50°). Beim Behandeln von Chlordinitrobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium, Schwefelkalium oder am besten Kaliumsulfhydrat entsteht immer nur m-Dinitrophenylsulfid, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. Dieser Körper krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln; Schmelzp. 193°. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Eisessig.

Als wir das Sulfid 6 Stunden lang mit 1½ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1.5) im Rohr auf 120° erhitzten, blieb viel Sulfid unangegriffen. Aus der Salpetersäure krystallisirte das Sulfon $[C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$. Es bildet gelbliche Prismen, Schmelzp. 240 bis 241°. Fast unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Eisessig.

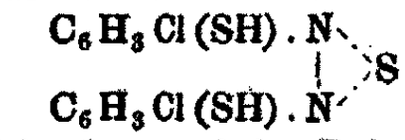
2) Nitro-p-dichlorbenzol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}$, (Schmelzp. 54.5°) erzeugt mit alkoholischem Schwefelkalium Chlornitrophenylsulfid, $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$. Dasselbe krystallisirt aus conc. Essigsäure in dunkelgelben Nadeln, Schmelzp. 149—150°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Essigsäure. Chlornitrothiophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)(SH)$, erhält man beim Behandeln von Nitro-p-dichlorbenzol mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Tafeln, Schmelzp. 212—213°. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Als wir Chlornitrothiophenol mit Alkohol und Ammoniak

[1]) Ann. chim. phys. (4) 15, 231.

übergossen und Schwefelwasserstoff einleiteten, schied sich wohl Schwefel ab, aber anstatt Chloramidothiophenol erhielten wir eine complicirte Schwefelverbindung $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3$, gebildet nach der Gleichung:

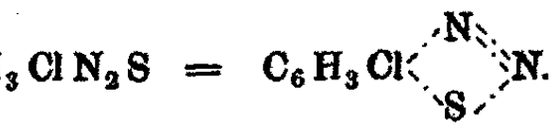
$$2C_6H_3Cl(NO_2)(SH) + 4H_2S = C_{12}H_8Cl_2N_2S_3 + 3S + 4H_2O.$$

Der ausgeschiedene Körper wurde mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Essigsäure (90 pCt.) umkrystallisirt. Er bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 147° und löst sich ziemlich leicht in Essigsäure, wenig in Alkohol, gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Er besitzt schwach basische Eigenschaften. Vielleicht kommt ihm die Constitution:



zu. Bekanntlich erhielt Arppe beim Reduciren von Dinitrobenzol mit Schwefelwasserstoff einen schwefelhaltigen Körper $C_{12}H_{16}N_4S_4O$, möglicherweise von analoger Structur.

Erwärmt man den Schwefelkörper mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1.34), so tritt eine stürmische Reaction ein. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich Krystalle, die aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, grosse, farblose Nadeln bilden, mit dem Schmelzpunkt 103.5°. Die Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und entsprechen der Formel



Der Körper ist sehr beständig und verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen.

3) Chlor-o-dinitrobenzol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$, (Schmelzp. 38°) giebt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat Chlornitrothiophenol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}(\underset{3}{SH})\underset{4}{NO_2}$. Es krystallisirt aus Essigsäure in gelben Nadeln, Schmelzp. 171°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer in Essigsäure, sehr schwer in Alkohol.

Mit alkoholischem Schwefelkalium konnte keine glatte Reaction erzielt werden.

4) Symmetrisches Nitro-m-dichlorbenzol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Cl}$, wird sehr lebhaft von alkoholischem Kaliumsulfhydrat angegriffen. Es scheidet sich Tetrachlorazoxybenzid $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$ aus, während symmetrisches Dichloranilin gelöst bleibt.

Tetrachlorazoxybenzid schmilzt bei 171—172°. Für das symmetrische Dichloranilin fanden wir den Schmelzpunkt 50—51° und den Siedepunkt 259—260° (i. D.) bei 740.6 mm.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

542. H. Beckurts u. R. Otto: Bequeme Methode der Darstellung des Schwefelsäuremonochlorhydrins. Zur Bildung von Sulfurylchlorid aus dem Chlorhydrin.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen von Hrn. F. Tiemann.)

Die bislang üblichen Methoden zur Darstellung des von A. W. Williamson entdeckten Semichlorides der Schwefelsäure beruhen auf der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Nordhäuser Schwefelsäure oder der Einwirkung von Salzsäuregas auf Schwefeltrioxyd [1]). Dewar und Cranston stellen es durch Sättigung von concentrirter, rauchender Schwefelsäure mit Salzsäure bei 120° dar [2]), und M. Müller [3]) empfiehlt ein Gemenge von Phosphorsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure im Salzsäurestrome zu destilliren. Uns schien es wahrscheinlich, dass die seit einiger Zeit in den Handel kommende, krystallisirte, rauchende Schwefelsäure ein ausserordentlich bequemes Mittel zur Darstellung beliebiger Mengen der Verbindung abgeben werde. Der Versuch bestätigte unsere Vermuthung. Die von uns verwandte Säure, bei mittlerer Temperatur eine strahlig krystallinische Masse, welche in der Wärme zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit schmolz, enthielt 38—39 pCt. Schwefelsäureanhydrid und war demnach fast reine Pyroschwefelsäure. Zur Darstellung des Präparates leitet man in die in einer mit gut gekühlter Vorlage verbundenen Retorte befindliche, flüssige Säure so lange trocknes Salzsäuregas, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird, und destillirt hierauf das unter bedeutender Temperaturerhöhung entstandene Chlorhydrin ab [4]). Das in der Regel schwach gefärbte Destillat wird schliesslich durch einmalige Rectification, wobei fast die ganze Menge zwischen 149 und 151° übergeht, gereinigt. Die Ausbeute ist eine der theoretischen fast gleiche. So gaben z. B. 250 g krystallisirter, rauchender Schwefelsäure bei einem Versuche 145 g, bei einem anderen 153 g rohes Schwefelsäuremonochlorhydrin; bei einem

---

[1]) A. W. Williamson, Ann. Chem. Pharm. 92, 242; R. Williamson, Journ. pr. Chem. 73, 73; Baumstark, Ann. Chem. Pharm. 140, 75; St. Williams, Zeitschr. Chem. 1869, 665; Michaelis, Gmelin-Krauts Handbuch I, Abth. 2, S. 406.

[2]) Chem. News 22, 174.

[3]) Diese Berichte VI, 227.

[4]) Wenn es richtig ist, dass sich — wie, vermuthlich nach einer Angabe von Williams, die meisten Lehrbücher behaupten — Schwefelsäure und Schwefelsäurechlorhydrin zu Salzsäure und Pyroschwefelsäure umsetzen (die Bedingungen der Reaction haben wir nirgends finden können), so kann die Bildung des Chlorhydrins bei Einwirkung von Salzsäure auf Pyroschwefelsäure nur auf eine Massenwirkung der Salzsäure zurückzuführen sein.

Gehalte der Säure von 38 pCt. Anhydrid hätten 138 g Semichlorid entstehen müssen [1]).

Nach Williamson liegt der Siedepunkt der Verbindung gegen 145°, nach Michaelis bei 158°.4 (corr.). Unser Präparat destillirte immer zwischen 150°.7 und 152°.7 (corr.), der grösseste Theil zwischen 151°.7 und 152°.7, und ebenso verhielt sich das zur Vergleichung aus Schwefelsäureanhydrid und Salzsäure dargestellte.

Das vollständige Chlorid der Schwefelsäure, das Sulfurylchlorid, stellte bekanntlich C. Behrend auf Veranlassung von A. Keil [2]) in bequemer Weise aus dem Monochlorhydrin durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren während 12—14 Stunden auf 170—180° und Destillation des Röhreninhalts im Wasserbade dar. Nach Behrend soll sich der Zersetzungsprocess nach folgender Gleichung vollziehen:

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \\ SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \end{matrix} = SO_2Cl_2 + SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix}$$

Wir fanden, dass selbst bei sehr langem Erhitzen des Monochlorhydrins in geschlossenen Röhren auf die angegebene Temperatur und auch, wenn man über dieselbe 10—20° hinausgeht, ein nicht unbeträchtlicher Antheil desselben unzersetzt bleibt, und dass in beiden Fällen bei dem Processe Chlor und Schwefligsäureanhydrid auftreten. Lässt man beim Erhitzen einen Theil der mit dem Chlorhydrin partiell gefüllten Röhre aus dem Bade herausragen, so beobachtet man nach kurzer Zeit, und wenn die Temperatur noch nicht auf 180° gestiegen ist, dass die Atmosphäre der Röhre sich grün färbt. Erhitzt man nicht sehr lange und lässt dann erkalten, so findet allerdings in Folge der Vereinigung von Cl_2 und SO_2 zu SO_2Cl_2 Entfärbung der Atmosphäre statt, aber es gelingt dennoch in der schwach gefärbt bleibenden Flüssigkeit deutlich Chlor und SO_2 nachzuweisen. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich kaum Druck, und die Menge des entstandenen Dichlorids ist eine sehr geringe. Wird längere Zeit erhitzt und dabei auf 180—200° gegangen, so treten Chlor und SO_2 in solcher Menge auf, dass sie sich beim Erkalten nur zum Theil wieder vereinigen; dann zeigt sich beim Oeffnen der Röhre starker Druck, und wenn man die dabei entweichenden Gase in Wasser treten lässt, so enthält dieses reichliche Mengen von Schwefelsäure und

[1]) Bei nicht unsorgfältigem Arbeiten lieferte das aus 140 g unserer rauchenden Schwefelsäure abdestillirte Anhydrid bei Einwirkung von Salzsäure nur 47 g Chlorhydrin, während bei directer Einwirkung der Salzsäure auf die Schwefelsäure 87 g der Verbindung hätten erhalten werden können.

[2]) Vergl. diese Berichte VIII, 1004.

Salzsäure. Die Ausbeute an Dichlorid ist in diesem Falle absolut grösser, aber relativ noch immer eine geringe [1]).

So lieferten uns z. B. 60 g Schwefelsäuremonochlorhydrin nach 18stündigem Erhitzen auf 180 — 190° [2]) 17 g Schwefelsäurechlorid (Siedep. 70°), 12 g Schwefelsäure und 25 g unverändertes Chlorhydrin, zusammen 54 g. Der Gewichtsverlust von 6 g war grösstentheils auf den Austritt von SO_2 und Chlor zurückzuführen. Hiernach scheint die Bildung des Schwefelsäurechlorids nicht, wie Behrend vermuthet, auf einem einfachen Austausche zwischen Cl und OH im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \\ SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \end{matrix} = SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + SO_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

zu beruhen. Vermuthlich bildet sich zunächst unter Abspaltung von Chlor Unterschwefelsäure:

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \\ SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \end{matrix} = Cl_2 + \begin{matrix} SO_2OH \\ \vdots \\ SO_2OH, \end{matrix}$$

welche sich dann nach Gleichung:

$$\begin{matrix} SO_2OH \\ \vdots \\ SO_2OH \end{matrix} = SO_2 + SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerlegt, wovon sich SO_2 nur partiell mit dem Cl_2 zu SO_2Cl_2 wieder vereinigt.

Da unseren Beobachtungen zufolge SO_2Cl_2 bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre bis auf 200° nicht in Cl_2 und SO_2 dissociirt wird, sogar bei einem Versuche, wo wir kurze Zeit die Temperatur auf 250° steigen liessen und 2 Stunden auf 230° erhielten, noch keine Dissociation zu bemerken war [3]), so kann man nicht annehmen, dass bei der in Frage stehenden Reaction Cl und SO_2 secundäre Zersetzungsprodukte sind, d. h. einer Dissociation des beim Erhitzen

---

[1]) Es ist nicht unmöglich, dass auch das Licht bei der Reaction eine Rolle spielt. Wir beobachteten nämlich, dass, wenn das Luftbad mit der Röhre während des Erhitzens in einem dunklen Raume stand, der in diesem erkaltete Rohrinhalt weit wehr SO_2 und Cl enthielt, als wenn während der Operation der aus dem Bade herausragende Theil der Röhre von dem zerstreuten Tageslichte getroffen werden konnte.

[2]) In einem dunklen Raume.

[3]) Während des Erhitzens erschien die Atmosphäre der Röhre (der aus dem Bade herausragende Theil war dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt) beständig farblos und nach dem Erkalten roch die ebenfalls völlig farblose Flüssigkeit kaum wahrnehmbar nach Chlor. Bei welcher Temperatur unter gewöhnlichem Druck Schwefelsäuredichlorid in Cl_2 und SO_2 dissociirt wird, scheint noch nicht festgestellt zu sein.

des Schwefelsäuremonochlorhydrins (neben Schwefelsäure) sich bildenden Dichlorids ihre Entstehung verdanken, muss dieselben vielmehr als unmittelbare Reactionsprodukte auffassen.

Es lag ausserhalb unseres Planes, den Mechanismus der bei der Bildung des Schwefelsäurechlorids nach der Methode von Behrend stattfindenden Reaction durch weitere Versuche festzustellen; immerhin glaubten wir die gelegentlich von uns gemachten auf diese Frage bezüglichen Beobachtungen der Gesellschaft nicht vorenthalten zu sollen.

Für die eifrige Unterstützung, die uns der Hr. Stud. chem. R. Lüders bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen, sprechen wir demselben auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

---

543. H. Beckurts u. R. Otto: Zur Kenntniss der Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen von Hrn. F. Tiemann.)

K. Knapp [1]) erhielt aus Benzol bei Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin Sulfobenzid und Benzolsulfonchlorür neben geringen Mengen von Benzolsulfonsäure. Armstrong [2]) erweiterte die Kenntniss der Reactionen des Chlorhydrins dadurch, dass er sein Verhalten gegen Brombenzol, Nitrobenzol, Naphtalin u. a. m. studirte. Er beobachtete nur die Bildung von Sulfonsäuren, während Sulfone und Sulfonchloride entweder gar nicht, oder nur in so untergeordneten Mengen auftraten, dass Armstrong zu dem Schlusse kommt, „die so zu sagen normale Reaction des Chlorhydrins bestehe in der Bildung von Sulfonsäuren". Eine später von Pike [3]) angekündigte Untersuchung, welche eruiren sollte, welche von den der Theorie nach möglichen Reactionen bei Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf organische Verbindungen unter Umständen stattfänden, scheint nicht vollendet worden zu sein. Marjan Orlowsky [4]) erhielt aus Aethylalkohol und Phenol vermittelst des Chlorhydrins resp. den wahren Aethyläther und Phenoläther der Schwefelsäure.

Die denkbaren Reactionen, die bei der Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Kohlenwasserstoffe vor sich gehen können, lassen sich in folgenden Gleichungen darstellen:

$$\text{a)}\quad SO_2{}^{Cl}_{OH} + RH = SO_2{}^{R}_{OH} + HCl$$

$$\text{b)}\quad SO_2{}^{Cl}_{OH} + RH = SO_2{}^{Cl}_{R} + H_2O$$

$$\text{c)}\quad SO_2{}^{Cl}_{OH} + 2RH = SO_2{}^{R}_{R} + HCl + H_2O.$$

---

[1]) Zeitschr. für Chemie 1869, 41.
[2]) Diese Berichte IV, 856.
[3]) Ebend. VII, 1024.
[4]) Ebend. VIII, 382.

Wir haben nun zunächst zu entscheiden versucht, welche von diesen Reactionen bedingungsweise Geltung hat, und ob sie unter Umständen neben einander verlaufen können.

I. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Toluol.

Versuch 1. Zu einem Molekül Toluol (30 g) wurde tropfenweise ein Molekül Chlorhydrin (38 g) hinzugefügt. Die Einwirkung war eine sehr heftige; es entwichen Ströme von Salzsäure, und es erhitzte sich das Gemisch sehr stark. Nachdem wir die ganze Menge des Chlorids eingetragen hatten, war eine dunkle, syrupdicke Masse entstanden, welche noch eine geringe Menge ausser Reaction gebliebenen Chlorhydrins enthielt. Sie wurde langsam in kaltes Wasser gegossen, und das darin Unlösliche abfiltrirt. Das Filtrat repräsentirte im Wesentlichen eine wässrige Lösung von Paratoluolsulfonsäure, welche beim Eindampfen der Lösung als krystallinische Masse (neben etwas aus dem Chlorhydrin entstandener Schwefelsäure) zurückblieb. Das aus ihr dargestellte Natriumsalz enthielt 1 Mol. Wasser und 11.85 pCt. Natrium. Toluolsulfonsaures Natrium verlangt 11.79 pCt. Natrium. Das aus diesem Salze dargestellte Chloranhydrid schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 84° und lieferte ein bei 137° schmelzendes Amid. Eine isomere Toluolsulfonsäure entsteht also nicht oder doch nur in so geringer Menge, dass ihr Nachweis bei der in Arbeit genommenen Menge von Toluol nicht möglich war. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproduktes roch schwach nach Toluolsulfonchlorid und löste sich nur zum geringsten Theile in heissem, wässrigem Ammoniak auf. Die ammoniakalische Lösung lieferte ungefähr 0.5 g eines Amides, welches nach dem Reinigen bei 137° schmolz, also Paratoluolsulfonamid war. Das in Ammoniak Unlösliche, dessen Menge 7 g betrug, bestand aus Sulfotoluid. Aus Weingeist umkrystallisirt, zeigte es die Krystallform und den Schmelzpunkt (158°) des bekannten aus SO_3 und Toluol, sowie aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol durch Einwirkung von P_2O_5 und aus Paratoluolsulfonchlorid und demselben Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Al_2Cl_6 sich bildenden Sulfotoluids [1]). Bei der Zersetzung waren somit Paratoluolsulfonsäure, Paratoluolsulfonchlorid und Sulfotoluid entstanden, und da letzteres sich bei Einwirkung von 2 Mol. Toluol auf 1 Mol. Chlorhydrin (Gleichung c) bildet, bei dem Versuche aber gleiche Mol. der Körper angewandt waren, so musste begreiflich ein Theil des Chlorhydrins ausser Reaction bleiben. Aus dem Auftreten der Toluolsulfonsäure als Hauptreactionsprodukt konnte gefolgert werden, dass die stattgehabte Zersetzung im Wesentlichen auf einem Austausche von Chlor gegen C_7H_7 (Gleichung a) beruhe. Bei der Leich-

[1]) Diese Berichte XI, 472.

tigkeit jedoch, mit welcher das Sulfotoluolchlorür in höherer Temperatur durch Wasser in Sulfotoluolsäure übergeführt wird, und da die Bildung von Sulfotoluid darauf hindeutet, dass auch die OH-Gruppe des Chlorhydrins eines Austausches gegen C_7H_7 nicht unfähig ist, musste in Erwägung gezogen werden, ob nicht neben der die Bildung von Sulfotoluolsäure bedingenden Zersetzung als wesentliche Reaction ein Austausch von OH gegen C_7H_7 im Sinne der Gleichung b stattgefunden, das dabei gleichzeitig gebildete Wasser aber das Chloranhydrid sofort fast vollständig in Sulfonsäure verwandelt haben konnte, wonach dann diese Säure bei der Reaction nur zum Theil unmittelbar, d. h. der Gleichung a entsprechend entstand. Auch war es möglich, dass jenes Wasser zersetzend auf das Chlorhydrin und so indirect — durch Erzeugung von Schwefelsäure — vermehrend auf die Bildung von Sulfonsäure eingewirkt hatte. Alles dieses veranlasste uns, die Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Toluol bei Gegenwart eines wasserentziehenden Agens zu untersuchen, um zu entscheiden, ob unter diesen Umständen eine entsprechend grössere Menge von Sulfotoluolchlorür gebildet werde.

Versuch 2. Wir mischten 20 g Toluol (1 Mol.) mit 31 g Phosphorsäureanhydrid (1 Mol.) und fügten langsam 25 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) hinzu. Das unter reichlicher Salzsäureentwicklung und bedeutender Temperaturerhöhung entstandene Reactionsprodukt wurde, wie oben angegeben, verarbeitet. Der in Wasser unlösliche Theil desselben bestand grösstentheils aus Paratoluolsulfonchlorid, er lieferte 10 g reines Paratoluolsulfonamid, der in Wasser lösliche, aus Toluolsulfonsäure bestehende, 10 g reines Paratoluolsulfonchlorid. Ausserdem war Sulfotoluid in einer dem ersten Versuche ungefähr entsprechenden Menge entstanden. Hiernach glauben wir annehmen zu dürfen, dass bei der Einwirkung gleicher Mol. Monochlorhydrin und Toluol auf einander die durch die Gleichungen a und b gekennzeichneten Reactionen neben einander und gleichwerthig verlaufen, dass aber die Bildung von Sulfotoluid (Gleichung c) auf einer untergeordneteren Reaction beruht.

Versuch 3. Dass unter veränderten Versuchsbedingungen keine reichlichere Menge von Sulfotoluid entsteht, haben wir durch einen letzten Versuch, wobei wir auf 1 Mol. Chlorhydrin 2 Mol. Toluol einwirken liessen (Gleichung c), festgestellt. Aus 20 g Toluol und der entsprechenden Menge Chlorhydrin erhielten wir nur 3—4 g Sulfotoluid. Ebenso resultirte keine grössere Ausbeute an Sulfotoluid, als wir unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei Gegenwart von Al_2Cl_6 operirten.

II. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Xylol.

Bei Einwirkung gleicher Mol. Isoxylol [1]) und Chlorhydrin aufeinander, wurde neben einer kleinen Menge eines braunen, harzigen Körpers — vermuthlich Sulfoxylid — als hauptsächlichstes Reactionsprodukt eine Xylolsulfonsäure erhalten, welche, da deren Amid bei 137° schmolz, offenbar mit der von O. Jacobsen [2]) als „erste Metaxylolsulfonsäure" bezeichneten Säure identisch ist. Ausser dieser Säure wurde, aber in weit geringerer Menge, deren Chloranhydrid (wiederum identificirt vermittelst des Amids) erhalten. Die zweite bekannte Metaxylolsulfonsäure war unter den Zersetzungsprodukten nicht nachzuweisen, wobei allerdings zu bemerken ist, dass nur mit 30 g Xylol gearbeitet wurde.

III. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Monochlorbenzol.

Bei Einwirkung gleicher Mol. der Verbindungen auf einander wurden in grössester Menge Chlorbenzolsulfonsäure, geringere Mengen Dichlorsolfobenzid und noch geringere von Chlorbenzolsulfonchlorür erhalten. Das Chlorid aus der bei dem Versuche entstandenen Chlorbenzolsulfonsäure, sowie das direct erhaltene Chlorid schmolzen bei 55°, der Schmelzpunkt des daraus dargestellten Amids lag bei 142°. Hiernach ist die Chlorsulfonsäure mit der von Hutchings [3]) entdeckten und von Otto und Brunner [4]), sowie von Glutz [5]) näher untersuchten Modification, welche nach den Untersuchungen von Oppenheim [6]) der Parareihe angehört, identisch.

Das Dichlorsulfobenzid: $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} SO_2$ bildete weisse Blättchen und Nadeln, die in Wasser unlöslich, sich wenig in kaltem, leichter in heissem Weingeist auflösten. Dichlorsulfobenzide sind schon mehrere beschrieben. Aus dem nach den Angaben von Gericke [7]) bei Einwirkung von Chlor aus dem Sulfobenzid entstehenden Tetrachloradditionsprodukte soll sich bei Behandlung mit alkoholischem Kali ein bei 152° schmelzendes Dichlorsulfobenzid bilden. Durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei Gegenwart von Jod entsteht nach Otto

---

[1]) Aus käuflichem Steinkohlentheerxylol durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure dargestellt (vergl. A. Brückner, diese Berichte IX, 405.)

[2]) Vorläufige Notiz über Derivate der Xylole, diese Berichte X, 1014.

[3]) Jahresbericht d. Chem. 1857, 450.

[4]) Nicht Brummer, wie in der Originalabhandlung und auch in anderen Journalen irrthümlich steht. Ann. Chem. Pharm. 143, 100 und 145, 326.

[5]) Ebend. 143, 181.

[6]) Zeitschr. f. Chemie 1868, 722.

[7]) Ann. Chem. Pharm. 98, 389; 100, 207. Vergl. die entgegenstehenden Angaben von Otto u. Ostrop. Ebend. 141, 93 und Otto und Gruber ebend. 149, 174.

und Gruber[1]) ein Dichlorderivat, welches ein dickliches, über 350° siedendes Oel bildet, und durch Einwirkung von SO_3 auf Monochlorbenzol erhielt Otto[2]) ein Chlorsulfobenzid, welches lange, biegsame Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 140—141° lag, bildete. Mit dieser Verbindung ist vermuthlich die bei Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Chlorbenzol entstehende, deren Schmelzpunkt wir bei 147° fanden, identisch.

IV. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Monobrombenzol.

Als Reactionsprodukte bei Einwirkung gleicher Mol. der Verbindungen resultirten, ausser Dibromsulfobenzid, als wesentliches Zersetzungsprodukt: Brombenzolsulfonsäure und in geringster Menge deren Chlorid[3]). Die Säure blieb beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als harte, krystallinische Masse zurück; ihr Kaliumsalz bildete wasserfreie, solide, rhombische Tafeln; das aus demselben dargestellte Chlorid krystallisirte aus Aether in durchsichtigen, dem Axinit ähnlichen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 75° lag, und das daraus, wie aus dem direct bei der Reaction entstandenen Chloride, dargestellte Amid schmolz bei 161—162°. Hiernach gehört die fragliche Säure der Parareihe an und ist identisch mit der zuerst von Couper[4]) durch Lösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure dargestellten und zuletzt von Goslich[5]) ausführlich untersuchten Verbindung. Das bei dem Versuche entstandene Dibromsulfobenzid, dessen Menge aus 16 g Brombenzol ungefähr 6 g betrug, krystallisirte aus heissem Weingeist, worin es schwer löslich war, in langen, spiessigen Nadeln. Es schmilzt bei 172° und siedet bei höherer Temperatur unzersetzt.

V. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Tiophenol.

Da M. Orlowsky[6]) aus Phenol (2 Mol.) und dem Chlorhydrin (1 Mol.) den wahren Phenoläther der Schwefelsäure erhielt, so konnte aus Thiophenol unter denselben Umständen der Thiophenoläther der Schwefelsäure entstehen:

$$2C_6H_5SH + SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} = SO_2\begin{cases}S.C_6H_5\\S.C_6H_5\end{cases} + H_2O + HCl.$$

Die Reaction verläuft jedoch in einem ganz anderen Sinne. Es bilden sich nämlich Phenyldisulfid, schweflige Säure, Wasser und Salzsäure der folgenden Gleichung gemäss:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. a. a. O.
[2]) Ebend. 145, 28.
[3]) Vergl. auch die etwas abweichenden Angaben von Armstrong über die Reaction. Diese Berichte a. a. O.
[4]) Ann Chem. Pharm. 104, 226.
[5]) Diese Berichte VIII, 352.
[6]) A. a. O.

$$2C_6H_5 . SH + SO_2{}^{OH}_{Cl} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} S_2 + SO_2 + H_2O + HCl.$$

Angewandt wurden 22 g Thiophenol, und zu demselben langsam 11.6 g Chlorhydrin getröpfelt. Das Phenyldisulfid wurde an seinem Schmelzpunkte und seinem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff erkannt. — Bei Einwirkung von gleichen Mol. Tiophenol und Chlorhydrin verläuft die Reaction wesentlich anders. Mit der Feststellung der dabei entstehenden Verbindungen sind wir noch beschäftigt.

VI. Schwefelsäuremonochlorhydrin und p-Toluolsulfhydrat.

Der Process vollzieht sich analog dem bei Einwirkung von 1 Mol. Oxychlorid auf 2 Mol. Thiophenol stattfindenden; neben Salzsäure, Wasser und SO_2 resultirte bei 43° schmelzendes Paratoluoldisulfid. Weitere Versuche, welche namentlich den Zweck haben, die Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins und Sulfurylchlorids auf die schwefelhaltigen Derivate des Benzols und Toluols kennen zu lehren, behalten wir uns vor.

---

544. H. Beckurts u. R. Otto: Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen vermittelst Chloraluminium.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Nachdem die HH. Friedel und Crafts gefunden hatten, dass beim Zusammentreffen eines Kohlenwasserstoffs mit dem Chloride eines Alkohols oder einer Säure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich Salzsäure abgespaltet und die beiden Reste zusammentreten, haben wir der Gesellschaft kurz mitgetheilt, dass diese interessante Reaction sich auch zur Synthese von Sulfonen verwerthen lässt[1]) und berichten nun in Folgendem ausführlicher über die Resultate unserer bezüglichen Arbeit.

I. Sulfobenzid

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} SO_2.$$

Ein Gemisch von 40 g Sulfobenzolchlorür und 22 g Benzol wurde nach und nach in kleinen Portionen mit Aluminiumchlorid versetzt. Unter Abspaltung von Salzsäure und schwacher Wärmeentwickelung färbte sich die Mischung dunkel. Die in ihrem späteren Verlaufe durch die Wärme der Dampfapparatplatte unterstützte Reaction war beendet, als

---

[1]) Diese Berichte XI, 472.

das Gemisch sehr dick geworden, nicht mehr den charakteristischen Geruch nach Sulfobenzolchlorür zeigte, und auf erneuten Zusatz von Chloraluminium keine Salzsäure mehr auftrat. Es waren nun beiläufig 30 g dieser Verbindung verbraucht. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reactionsprodukt wurde hierauf zur Entfernung des Chloraluminiums u. s. w. mit Wasser gewaschen, und die darin unlösliche, bräunlich gefärbte Masse — unreines Sulfobenzid — durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. So resultirte die Verbindung in weissen oder gelblich weissen, bei 124° schmelzenden Blättchen, die alle Eigenschaften des auf übliche Weise dargestellten Sulfobenzids zeigten.

	Gefunden	Berechnet
C	66.7 pCt.	66.7 pCt.
H	4.8 -	4.6 -

Ausbeute: 40 g. Die der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}SO_2 + HCl$$

entsprechende hätte aus 40 g Chlorür (der angewandten Menge) 49 g betragen müssen.

II. Monochlorsulfobenzid

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}SO_2.$$

Ein Gemisch von 32 g Chlorbenzol und 52 g Sulfobenzolchlorür wirkte bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in der Wärme lebhaft auf einander ein. Nach Verbrauch von 35 g Al_2Cl_6 war die Reaction beendigt. Das dunkle Reactionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Kleine, weissbraune, einen Stich ins Gelbliche besitzende, dem Sulfobenzid oder Kaliumchlorat ähnliche Blättchen, die bei 93° schmelzen, bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind und sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist lösen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.4 pCt.	14.1 pCt.

Ausbeute: 62 g. Theoretische 71 g.

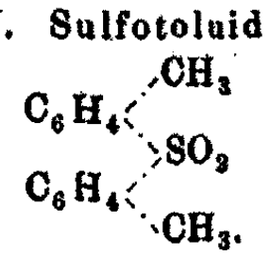
III. Brombenzol und Benzolsulfonchlorid.

Es ist interessant und vielleicht für die Erklärung des Mechanismus der zwischen Kohlenwasserstoffen und Chloranhydriden von Säuren bei Gegenwart von Al_2Cl_6 stattfindenden Reaction nicht ganz ohne Bedeutung, dass aus Brombenzol und Benzolsulfonchlorid sich unter dieser Bedingung kein Sulfon bildet. Das Al_2Cl_6 schwamm unverändert in der Mischung, Salzsäure trat nicht auf, und nach 14tägigem Erwärmen konnten beide Verbindungen wieder unverändert abgeschieden werden.

IV. Nitrobenzol und Sulfobenzolchlorür.

Der Versuch, aus diesen Verbindungen mittelst Al_2Cl_6 ein Nitrosulfon darzustellen, ergab ein negatives Resultat; eine Reaction fand auch bei tagelangem Erwärmen nicht statt.

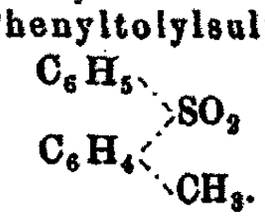
V. Sulfotoluid



Die aus Paratoluolsulfonchlorür und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende Verbindung ist identisch mit dem von dem Einen von uns durch Einwirkung von SO_3 auf Toluol[1]), sowie neuerdings von A. Michael und A. Adair[2]) aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol durch Vermittelung von P_2O_5 erhaltenen Sulfotoluid. Die Reaction verläuft ebenso wie die bei der Bildung des Sulfobenzids. 20 g Paratoluolsulfonchlorür z. B. lieferten 21 g Toluolsulfon, statt 24g, der theoretischen Menge. Verbraucht wurden 22 g Al_2Cl_6. Die ganze Menge des Sulfons schmolz bei 158°; nur in den allerletzten Mutterlaugen resultirte eine sehr geringe Menge (ungefähr 0.5 g) eines nach einiger Zeit partiell erstarrenden, gelblichen Oeles, welches möglicherweise ein Isomeres jenes Sulfons ist. Das reine Sulfotoluid wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	68.1 pCt.	68.2 pCt.
H	5.7 -	5.3 -

VI. Phenyltolylsulfon



Dieses gemischte Sulfon wurde schon von Michael und Adair[3]) beim Erhitzen gleicher Theile Benzolsulfonsäure und Toluol mit P_2O_5 im geschlossenen Rohre erhalten. Das von uns aus Benzolsulfonchlorid und Toluol durch Vermittelung von Al_2Cl_6 dargestellte bildete glänzende, gelbliche, rhomboëdrische Täfelchen, die bei 124—125° schmolzen und identisch waren mit der von Michael und Adair beschriebenen Verbindung.

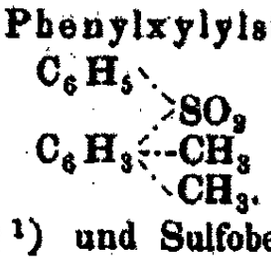
---

[1]) R. Otto und A. Gruber, Ann. Chem. Pharm. 154, 193.

[2]) Diese Berichte X, 583; XI, 116.

[3]) Diese Berichte XI, 116.

VII. Phenylxylylsulfon



Aus Metaxylol [20 g] [1]) und Sulfobenzolchlorür wurde durch Vermittelung von Al_2Cl_6 ein Sulfon erhalten, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblich weisse, bei 80° schmelzende und unzersetzt destillirbare, in Weingeist und Aether leicht, nicht in Wasser lösliche Nadeln bildete.

VIII. Tolylxylylsulfon.

Aus einem bei 84° schmelzenden Paratoluolsulfonchlorür und Metaxylol resultirte nach der Einwirkung eine dicke, schwarze Masse. Aus dem bei der Behandlung derselben mit Wasser bleibenden, schwarzen, schmierigen, schwer in Weingeist, leicht in Aether löslichen Oele konnten durch Aether-Weingeist nur Spuren von Krystallen erhalten werden.

IX. Sulfoxylid.

Es entstand aus Metaxylolsulfonchlorür und Metaxylol bei Gegenwart von Al_2Cl_6 ein dunkles, theerartiges, zur Analyse sich nicht eignendes Oel, in Weingeist schwer, in Aether leicht löslich [2]). Auch aus Xylol und SO_3 war die Verbindung nicht zu erhalten.

X. Phenylnaphtylsulfon.

Ein solches Sulfon wurde zuerst von Chrustschoff [3]) durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzolsulfonchlorid und Naphtalin erhalten, und neuerdings ein mit diesem identisches, auch von Michael und Adair [4]) aus Benzolsulfonsäure und Naphtalin, sowie aus β-Naphtalinsulfonsäure und Benzol durch Einwirkung von P_2O_5 neben einer isomeren Verbindung dargestellt und als β-Phenylnaphtylsulfon zum Unterschiede von jener α-Sulfon genannten Verbindung beschrieben. Wir erhielten aus Sulfobenzolchlorür und Naphtalin vermittelst der Al_2Cl_6-Reaction nur einen dunklen, harzigen, nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslichen Körper, aus welchem sich durch fractionirte Behandlung mit Aether-Weingeist nur sehr geringe Mengen von Krystallen darstellen liessen.

---

[1]) Durch unvollkommene Oxydation des Steinkohlenxylols mit Salpetersäure dargestellt; vergl. diese Berichte IX, 405.

[2]) Bei Einwirkung von $SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ auf Xylol wurde neben Xylolsulfonsäure und dem Chlorid diese Säure ein gleiches Produkt erhalten (Vergl. oben S. 2061 unsere Mittheilung: Zur Kenntniss der Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins).

[3]) Diese Berichte VII, 1167.

[4]) Ebendaselbst X, 583 und XI, 116.

XI. Benzoldisulfonchlorid und Benzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6.

Die Reaction konnte im Sinne der folgenden Gleichungen:

a. $C_6H_4\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\!>C_6H_4 + 2HCl$

b. $C_6H_4\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix} + 2C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}SO_2 \cdots C_6H_5\\SO_2 \cdots C_6H_5\end{matrix} + 2HCl$

vor sich gehen, d. h. entweder (nach a) zur Bildung eines Phenylendisulfons oder (nach b) zu der des Phenyläthers der Benzoldisulfonsäure führen. Auch konnte, falls nur das Chloratom einer Sulfongruppe des Chloranhydrids durch C_6H_5 ersetzt wurde, eine Verbindung:

$$C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . C_6H_5\\SO_2 . Cl\end{matrix}$$

resultiren.

Bei Einwirkung von Al_2Cl_6 auf eine Lösung von Metabenzoldisulfonchlorür (Smp. 63°) in Benzol resultirten jedoch nur dunkle, zur Untersuchung ungeeignete, amorphe Massen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich kaum lösten und wahrscheinlich aus Condensationsprodukten bestanden.

---

545. C. Pauly und R. Otto: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogen. Disulfoxyde des Benzols und Toluols.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn F. Tiemann.)

In unserer letzten Mittheilung über die Disulfoxyde des Benzols und Toluols[1]) theilten wir unter Anderem der Gesellschaft mit, dass eine spontane Zersetzung der reinen und trocknen Sulfinsäuren in Disulfoxyde und Sulfonsäuren der Gleichung:

$$3RHSO_2 = R_2S_2O_2 + RHSO_3 + H_2O\ ^{2})$$

entsprechend auch dann eintritt, wenn die Säuren neben wasserentziehend wirkenden Substanzen (P_2O_5, H_2SO_4 u. a. m.) vor Luftzutritt geschützt verweilen. Wir entnahmen daraus, dass der atmosphärische Sauerstoff an dieser Reaction sich nicht betheilige, liessen es aber dahin gestellt, ob nicht der in dem eingeschlossenen Luftvolumen enthaltene Sauerstoff wenigstens die Reaction einleite. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir vollkommen reine, aus Aether krystallisirte Benzolsulfinsäure über Schwefelsäure unter einer mit Quecksilber abgesperrten und mit Kohlensäure angefüllten Glocke bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Aber auch unter diesen Bedindungen begann

[1]) Diese Berichte X, 2181.
[2]) $R = C_6H_5$ oder C_7H_7.

die Zersetzung, und war die Sulfinsäure nach einigen Wochen fast vollständig in Disulfoxyd und Sulfonsäure umgewandelt.

Der Sauerstoff spielt also dabei keine Rolle.

Als Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der Disulfoxyde als ätherartige Verbindungen der unbekannten Thiobenzolsulfonsäure resp. Thiotoluolsulfonsäure führten wir ferner u. a. in der erwähnten Mittheilung an, dass Benzoldisulfoxyd und Benzolzinkmercaptid leicht und glatt auf einander unter Bildung von Benzoldisulfid und benzolsulfinsaurem Zink gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}S_2 = (C_6H_5SO_2)_2Zn + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

reagiren. Wir haben nun auch nachgewiesen, dass zwischen den entsprechenden Toluolverbindungen, wenn man dieselben in alkoholischer Lösung zusammenbringt, die analoge Zersetzung statt findet, d. h. dass sich paratoluolsulfinsaures Zink und Paratoluoldisulfid bilden, auch zwischen den freien Sulfhydraten und den Disulfoxyden verläuft die Reaction in demselben Sinne, nur langsamer, und ohne jegliche Bildung von Nebenprodukten, wenn man eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen derselben gelinde erwärmt.

4 g Benzolsulfhydrat (1 Mol.) und 10 g Benzoldisulfoxyd [etwas mehr als 1 Mol.][1]) gaben z. B. 7.5 g Benzoldisulfid (statt 7.9 g) und 5.5 g bei 130° getrocknetes, sulfinsaures Natrium (statt 5.98 g). Die Zersetzung entspricht also der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_6H_6\\H\end{matrix}\right\}S = C_6H_6SO_2 + (C_6H_5)_2S_2$$

Erhitzt man gleiche Moleküle Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfhydrat für sich, so entstehen, neben Disulfid, Sulfonsäure und auch andere, wie diese, durch secundäre Reaction aus der Sulfinsäure hervorgehende Producte.[2]) Einen ferneren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung unserer Verbindungen als Thioäther erblicken wir endlich in dem Verhalten des Benzoldisulfoxyds gegen Kaliumpermanganat. Erwärmt man das Disulfoxyd unter Wasser mit dieser Verbindung, so scheidet sich bald Manganhyperoxyd ab, und es entsteht benzolsulfonsaures Kalium. (Gefunden in dem bei 120° getr. Salze 19.9 pCt. Kalium. Benzolsulfonsaures Kalium verlangt 19.9 pCt. Kalium.) Beckmann, welcher neuerdings das Verhalten derjenigen Sulfide, welche einen Säure- und Alkylrest enthalten, zu Permanganaten eingehend studirte[3]),

---

[1]) Um die Einwirkung des Sulfhydrats auf die Sulfinsäure zu verhindern, welche sich, wie Schiller und Otto (vergl. diese Berichte IX, 1589.) gefunden haben nach Gleichung:

$$C_6H_6SO_2 + 3C_6H_6S = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$$

zu Disulfid umsetzen.

[2]) Vergl. unsere letzte Mittheilung über Benzol- und Toluoldisulfoxyd a. a. O.

[3]) Journ. pr. Chem. (N. F.) 17, 489.

erhielt z. B. durch Einwirkung von Silberpermanganat auf Acetyläthylsulfid (Thiacetsäureäther) Aethylsulfonsäure und Essigsäure.[1])

Weitere, im Anschluss an die früheren, angestellte Versuche, das Benzoldisulfoxyd synthetisch aus dem Benzolzinkmercaptid und dem Chloranhydrid der Benzolsulfonsäure darzustellen, haben nur negative Resultate ergeben. Wir liessen die Verbindungen für sich, unter Wasser und in Alkohol gelöst, bei gewöhnlicher und in erhöhter Temperatur auf einander reagiren; stets bildete sich Disulfid neben sulfinsaurem und sulfonsaurem Zink, wenn Wasser oder Weingeist zugegen war, bei Ausschluss derselben neben Disulfid nur sulfinsaures Salz.[2]) Es verhält sich also das Zinkmercaptid dem Benzolsulfonchlorid gegenüber wie das Bleimercaptid:

$$2\,C_6H_5SO_2Cl + 2(C_6H_5S)_2Zn$$

giebt

$$(C_6H_5)_2S_2 + (C_6H_5SO_2)_2Zn + ZnCl_2.$$

Dass bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist sich aus dem Benzolsulfonchlorid eine gewisse Menge von Sulfonsäure bilden muss, ist selbstverständlich.

Von ebenfalls negativem Erfolge waren Versuche das Benzoldisulfoxyd oder einen mit diesem isomeren Körper durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzolsulfonsäurephenyläther darzustellen.[3]) Man kann denselben für sich oder in Benzol gelöst, bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Drucke mit P_2S_5 bis auf 170° erhitzen, ohne dass eine merkliche Veränderung eintritt; wird die Temperatur höher gesteigert, so findet völlige Zerstörung unter Bildung tiefbrauner theerartiger Substanzen statt, aus denen ein chemisches Individuum nicht isolirt werden konnte.

Mittheilungen über andere Versuche zur Synthese der Verbindungen behalten wir uns vor.

---

[1]) Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit, dass Phenyldisulfid unter Wasser durch Kaliumpermanganat ausserordentlich langsam oxydirt, d. h. in Sulfonsäure umgewandelt wird. Operirt man in Eisessig, so vollzieht sich die Reaction beim Erwärmen schnell.

[2]) Vergl. Schiller und Otto. Diese Berichte IX, S. 1637.

[3]) Dieser bislang noch unbekannte Aether bildet sich leicht aus Sulfobenzolchlorür und Phenolnatrium. Wir behalten uns eine kurze Mittheilung über die Darstellung und Eigenschaften der Verbindung, welche, wie die entsprechende Toluolverbindung, durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist, vor.

546. C. Pauly u. R. Otto: Ueber die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds durch Kaliumhydroxyd.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn F. Tiemann.)

Löwig und Weidmann[1]) erhielten bei der Behandlung des Aethyldisulfoxyds (ihres schwefligsauren Schwefeläthyls: $C_4H_{10}S + SO_2$) mit Kalilauge neben Aethyldisulfid das Kaliumsalz einer von ihnen Doppelt-Schwefeläthylschwefelsäure genannten Säure und Weingeist. Nach ihnen lässt sich die Zersetzung auf folgende Weise versinnlichen:

7 Atome schwefligsaures Schwefeläthyl	. . .	$C_{28}H_{70}S_{14}O_{14}$
zerfallen in:		
3 Atome Doppelt-Schwefeläthyl	. . . . .	$C_{12}H_{30}S_6$
2 - Doppelt-Schwefeläthylschwefelsäure	.	$C_8H_{20}S_8O_{12}$
2 - Aether[2])	. . . . .	$C_8H_{20}O_2$
		$C_{28}H_{70}S_{14}O_{14}$

H. Kopp, welcher fast gleichzeitig die bei der Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure entstehenden Produkte untersuchte, scheint die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds durch Kali nicht selbst studirt, sondern in seiner Abhandlung: Ueber die Zersetzung des Mercaptans mit Salpetersäure[3]), die bezüglichen Angaben von Löwig und Weidmann nur citirt zu haben. Danach verhielte sich das Aethyldisulfoxyd gegen wässrige Alkalien ganz anders, wie die entsprechenden Benzol- und Toluolverbindungen, welche dadurch, unseren Beobachtungen zu Folge[4]), in Disulfide, Sulfonsäuren und Sulfinsäuren zerfallen, z. B.: $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + H_2O = (C_6H_5)_2S_2 + C_6H_6SO_3 + C_6H_6SO_2$, und es müsste dann das Aethyldisulfoxyd anders constituirt sein, wie das Benzol- und Toluoldisulfoxyd. Da uns dieses unwahrscheinlich schien, so hielten wir eine erneute, experimentelle Prüfung der in Frage stehenden Reaction für angezeigt. Aus den Ergebnissen unserer Versuche glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei der Reaction neben Aethyldisulfid nicht eine, sondern zwei Säuren: Aethylsulfonsäure und Aethylsulfinsäure entstehen, wenngleich wir dieselben, weil sie, wie ihre von uns geprüften Salze, fast gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigten, nicht scharf von einander trennen konnten. Weingeist oder Aether vermochten wir unter den Reactionsprodukten nicht nachzuweisen. Löwig und Weidmann haben leider die Concentration

[1]) Ueber die Zersetzungsprodukte, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Mercaptan gebildet werden. Poggend. Ann. 49, 323.

[2]) Nach dieser Darstellung soll Aether bei der Zersetzung auftreten, nicht Alkohol, wie in der Abhandlung unmittelbar vorher gesagt ist.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 35, 343.

[4]) Diese Berichte IX, 1639. Vergl. auch Otto, Löwenthal und Gruber: Ueber Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfür. Ann. Chem. Pharm. 150, 101.

der von ihnen benutzten Kalilauge nicht angegeben; wir verwendeten bei einem Versuche eine wässrige Lauge von 1.26 spec. Gew., bei einem anderen eine solche von 1.175 spec. Gew. In beiden Fällen trat nach dem Vermischen der Lauge in einem Kolben (mit angefügtem Kühlapparate) mit dem Disulfoxyde, welches wir in bekannter Weise durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylsulfhydrat dargestellt hatten[1]), Reaction ein, die sich durch kurzes Erwärmen im Dampfbade zu Ende führen liess.

Das hierbei auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit sich ansammelnde Oel bestand aus Aethyldisulfid. Es siedete zwischen 150 und 152° und enthielt 52.3 pCt. Schwefel. (Berechnet 52.5 pCt. S.) Aether konnte in dem Rohprodukte nicht nachgewiesen werden. Die nach der Entfernung des Aethyldisulfids bleibende, alkalische Lösung wurde, um etwa darin vorhandenen Alkohol zu isoliren, destillirt, das Destillat, welches geringe Mengen von Disulfid enthielt, mit Kaliumdichromat unter Zusatz von Schwefelsäure behandelt und hierauf bis fast zur Trockne abdestillirt. In diesem Destillate war keine Essigsäure nachzuweisen. Es konnte also bei der Reaction auch kein Alkohol entstanden sein.

Aus dem durch Verdampfen der vorher mit Kohlensäure gesättigten, alkalischen Lösung erhaltenen Salzgemenge extrahirte siedender Alkohol ein Salz, welches sich beim Verdunsten der Lösung zum Theil in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ausschied, sehr zerfliesslich war und bei 140° getrocknet, 28.5 pCt. Kalium enthielt. Die Mutterlauge von diesem Salze lieferte eine weitere Menge eines ebenfalls sehr hygroskopischen Salzes, bei dessen Analyse 27.6 pCt. Kalium gefunden wurden. Diese Zahlen deuten darauf hin, dass beide Salze Gemenge von äthylsulfonsaurem und äthylsulfinsaurem Kalium waren. Jenes enthält 26.4 pCt., dieses 29.6 pCt. Kalium.

Aus der bei dem zweitem Versuche erhaltenen, weingeistigen Lösung der Kaliumsalze wurde durch Eindunsten zur Trockne ein Salzrückstand gewonnen, welcher bei 140° getrocknet, 27.9 pCt. Kalium, also gleiche Moleküle der genannten Salze enthielt. Ein solches Gemisch verlangt 28 pCt. Kalium.

Eine Trennung beider Salze und damit ein directer Beweis für das Vorhandensein derselben liess sich aus oben angegebenem Grunde nicht ausführen, allein die erwähnten, analytischen Ergebnisse, sowie der Umstand, dass durch Behandlung des Salzgemisches mit Chlorwasser ein Salz mit 26.4 pCt. Kalium, also äthylsulfonsaures Kalium entstand, und dass in dem ursprünglichen Salzgemische sich die Sulfinsäure leicht durch qualitative Reactionen nachweisen liess, [die salzsaure Lösung desselben bleichte schnell Lakmus und entwickelte mit

[1]) Vergl. Lukaschewicz, Zeitschr. f. Chem. 1868, 641.

Zink reichlich Mercaptan [1])] lassen keinen Zweifel daran, dass die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds durch wässerige Alkalien der Gleichung:

$$\underbrace{2(C_2H_5)_2S_2O_2}_{\text{Aethyldisulfoxyd}} + H_2O = \underbrace{(C_2H_5)_2S_2}_{\text{Aethyldisulfid}} + \underbrace{C_2H_6SO_3}_{\text{Aethylsulfonsäure}} + \underbrace{C_2H_6SO_2}_{\text{Aethylsulfinsäure}}$$

entsprechend vor sich geht, und dass demnach das Aethyldisulfoxyd hinsichtlich seiner Constitution dem Benzol- und Toluoldisulfoxyd entspricht, d. h. als ein Thioäther:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S$$

angesehen werden kann. Mit dieser Ansicht stimmt auch das Verhalten der Verbindung gegen Zinkstaub überein, wodurch bei Gegenwart von Weingeist oder noch leichter von Wasser das Aethyldisulfoxyd analog den aromatischen Verbindungen ganz glatt in die Zinkverbindungen der Aethylsulfinsäure und des Aethylsulfhydrats gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} 2C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + Zn_2 = (C_2H_5SO_2)_2Zn + (C_2H_5S)_2Zn$$

übergeführt wird [2]).

---

547. R. Otto u. A. Knoll: Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins auf Sulfobenzid.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn F. Tiemann.)

Vorläufige Mittheilung.

Erhitzt man gleiche Moleküle Sulfobenzid und Schwefelsäuremonochlorhydrin auf beiläufig 120°, so entweicht Salzsäure, und es bildet sich eine zähe, schwach gelb gefärbte Masse, die in Wasser bis auf eine geringe Menge eines öligen Körpers — vermuthlich Sulfobenzolchlorür [3]) — zu einer stark sauren Flüssigkeit auflöslich ist. Diese enthält, wahrscheinlich neben einer kleinen Quantität von Benzolsulfonsäure, eine neue interessante Verbindung, welche der Analyse ihres krystallisirenden Natrium- und Bariumsalzes zu Folge und nach ihrer Entstehung aus dem Sulfobenzid nur als die Monosulfonsäure des Sulfons aufgefasst und demnach Sulfobenzidsulfonsäure bezeichnet werden kann.

---

[1]) Eigenschaften der Sulfinsäuren. Die Sulfonsäuren werden durch nascirenden Wasserstoff bekanntlich nicht zu Mercaptanen reducirt.

[2]) Vergl. die vorige Mittheilung in diesen Berichten, Seite 2070.

[3]) Das aus demselben dargestellte Amid schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 148°. Das Amid der Benzolsulfonsäure soll bei 149° schmelzen.

Ihre Bildung veranschaulicht die Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfobenzid}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Schwefelsäure-chlorhydrin}}{\left.\begin{matrix}SO_2OH\\Cl\end{matrix}\right\}} = HCl + \underset{\text{Sulfobenzidsulfonsäure}}{\left\{\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_2OH\end{matrix}\right.}$$

0.3567 g des bei 110° getrockneten und dann wasserfreien Natriumsalzes der Säure gaben 0.0844 Na_2SO_4 = 0.02734 = 7.6 pCt. Na.

Die Formel

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_2ONa\end{matrix}\right.$$

verlangt 7.2 pCt. Na.

0.6125 g des wasserfreien (bei 150° getrockneten) Bariumsalzes gaben 0.1950 $BaSO_4$ = 0.11466 = 18.7 pCt. Ba.

Die Formel

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_2O\end{matrix}\right)_2Ba$$

verlangt 18.7 pCt. Ba.

Die ausführliche Untersuchung der Säure behalten wir uns vor.

---

548. H. Rodewald u. B. Tollens: Ueber das Reductionsverhältniss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung.

(Eingegangen am 25. November.)

Obgleich wir schon seit längerer Zeit mit Untersuchung des Verhaltens des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung beschäftigt sind, so haben wir doch bisher mit der Publication der Resultate gezögert, weil eine während des Verlaufs unserer Arbeit erschienene Untersuchung von F. Soxhlet[1]) über denselben Gegenstand zwar von uns ebenfalls gefundene Zahlen enthält, während andere Resultate und besonders die Schlussfolgerungen Soxhlet's nicht mit den unserigen übereinstimmen.

So war es geboten, vor der Publication unserer Untersuchung, dieselbe zu wiederholen und zu variiren.

Eine Revision der älteren Arbeiten über den Milchzucker schien in dieser Hinsicht geboten, da, während über das Reductionsvermögen der Dextrose Einigkeit herrschte, beim Milchzucker fast Jeder, welcher ihn in dieser Hinsicht geprüft, andere Zahlen gegeben hatte, so dass die letzteren sich zwischen 6⅔ und 8 Mol. Kupferoxyd auf 1 Mol. Milchzucker bewegen, und Chemiker, welche viel Milchzuckerprüfungen ausführen, meist vorher empirisch das Reductionsverhältniss ihrer Lösungen feststellen[2]), wobei sich zu verschiedenen Zeiten auch verschiedene Zahlen ergaben.

---

[1]) Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. 1878, S. 218, 236.

[2]) z. B. G. Kühn, Journal f. Landwirthsch., 25. Jahrg. 1877. Analytischer Anhang, S. 45.

Der von uns angewandte Milchzucker war aus käuflichen, ausgesuchten Milchzuckerdrusen durch 4—6maliges Umkrystallisiren erhalten und stellte völlig weisse, z. Th. mit deutlichen Krystallen besetzte Krusten dar.

Die alkalische Kupferlösung wurde meist auf folgende Weise hergestellt:

60 g bestes, käufliches Natriumhydroxyd in Stangen und 173 g umkrystallisirtes Seignettesalz einerseits, und 34.639 g reiner Kupfervitriol andererseits, wurden in destillirtem Wasser zu je ½ Liter gelöst, von diesen Lösungen kurz vor dem Gebrauche gleiche Raumtheile gemischt, und dann hiervon die betr. Anzahl cc abgemessen. Keine der Lösungen ist länger als 14 Tage nach ihrer Bereitung gebraucht worden. Zuweilen sind Lösungen von im übrigen gleicher Zusammensetzung nur mit 70 g Natriumhydroxyd statt obiger 60 g gebraucht worden, was wir an den betr. Orten anführen werden.

Es ist somit die Fehling'sche Lösung, welche als solche bekanntlich nicht lange haltbar ist, in zwei getrennt aufzubewahrende Theile zerlegt, welche für sich unveränderlich sind. Auch Märcker und Holdefleiss[1]) sowie Soxhlet[2]) wenden zur Zuckerbestimmung zwei Lösungen an, welche im Augenblick des Gebrauchs gemischt werden, und von denen eine den Kupfervitriol, die andere Alkali und Seignettesalz enthält.

Märcker und Holdefleiss wenden geringere Concentration an als wir, indem sie die zu 1 Liter Fehling'scher Lösung nöthige Menge Kupfervitriol oder 34.632 g zu 1 Liter und die dazu gehörige Menge Alkali und Seignettesalz ebenfalls zu 1 Liter lösen, so dass die 2 zusammengemischten Liter einem Liter Fehling'scher Lösung entsprechen.

In neuerer Zeit wird bekanntlich meist nicht mehr das ursprüngliche Titrirverfahren, sondern das von Scheibler[3]) besonders empfohlene, gewichtsanalytische benutzt, indem man den betr. Zucker mit überschüssiger Fehling'scher Lösung erhitzt, das gefällte Kupferoxydul abfiltrirt, wäscht und nach Ueberführung in Kupferoxyd wägt, und auch wir haben dasselbe vorzugsweise angewandt. Da jedoch nach den Untersuchungen besonders von Märcker und Holdefleiss[4]) das ursprüngliche, einfache Verfahren der Befeuchtung des gefällten Kupferoxyduls mit Salpetersäure, Eintrocknen und Glühen kein ganz richtiges Resultat giebt, und, wie wir bei früheren Arbeiten

[1]) Landwirthsch. Jahrbücher v. Nathusius und Thiel, Suppl. 1877, S. 130.

[2]) Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg., S. 219.

[3]) Zeitschr. des Ver. f. Rübenz.-Ind. im Zollverein 19, 822. Siehe auch Gratama (Zeitschr. f. anal. Chemie 1878, S. 155). Nach G. hat Mulder diese Methode schon 1851 empfohlen.

[4]) Landwirthsch. Jahrbücher v. Nathusius und Thiel, Suppl. 1877, S. 131.

ebenfalls bemerkt haben, das Lösen des ganzen Niederschlags von Kupferoxydul in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen höchst umständlich und kaum ohne Verlust ausführbar ist [1]), haben wir das viel einfachere Verfahren der Reduction des Kupferoxydules mit Wasserstoff und Wägung des Kupfers angewandt.

Einige Vorversuche im Rose'schen Tiegel zeigten die Brauchbarkeit dieser Methode, jedoch auch, dass leicht geringer Verlust durch kleine Verpuffungen etc. entstehen kann, und dass der entweichende Wasserstoff zuweilen etwas grünlich brennt.

Desshalb haben wir später das Kupferoxydul vom Filter in ein vorher geglühtes und in einem besonderen Glasrohr gewogenes Porzellanschiffchen gebracht, die sorgfältig verbrannte Filterasche dazu, und darauf das Schiffchen in einem weiteren Rohre aus böhmischen Glase mit untergelegten Platinblättchen unter Ueberleiten von gereinigtem Wasserstoff bis zur vollendeten Reduction erhitzt, worauf die Gewichtsvermehrung des Schiffchens das Kupfer ergab. Auf die von Märcker und Holdefleiss sowie von Soxhlet hervorgehobene geringe Präcipitation von Kupferoxyd durch das Papier wurde ebenfalls geachtet, und dieselbe in den einzelnen Versuchen bestimmt, sie war übrigens im Ganzen sehr gering und betrug nur wenige Milligramme.

Obgleich diese Methode befriedigende Resultate ergab, haben wir sie doch sofort verlassen, als Soxhlet mit seiner eleganten Methode der Asbestfiltration des Kupferoxydules hervortrat, weil sich bequemer und schneller auf diese Weise arbeiten lässt, die Bedenken wegen des durch das Papier niedergeschlagenen Kupfers wegfallen, und weil die Gefahr der Oxydation und Wiederauflösung von gefälltem Kupferoxydul in einem engen und kleinen Asbestfilter geringer ist als in einem Papierfilter, welches grosse Oberfläche bietet.

Bei diesen quantitativen Bestimmungen des Milchzuckers durch Erhitzen mit Fehling'scher Lösung ist durch zahlreiche Versuche von uns von neuem gefunden und näher präcisirt worden, dass folgenden Umständen hierbei Rechnung getragen werden muss, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen:

a) der Zeitdauer der Erhitzung,
b) der Verdünnung der Lösungen,
c) dem vorhandenen Ueberschuss an Fehling'scher Lösung.

a) Zeitdauer der Erhitzung.

Um zu ergründen, wie lange man erhitzen muss, um Vollendung der Reaction zu erlangen, haben wir einige Versuchsreihen angestellt, in welchen bestimmte Gemenge von Zucker und Fehling'scher Lösung je 2 oder 4 Minuten lang (vom Beginn des Aufwallens an ge-

[1]) Siehe auch Soxhlet l. c., S. 222.

rechnet) auf dem Sandbade gekocht wurden, worauf wir filtrirten und das Filtrat weiter kochten; hierbei stellte sich heraus, dass, wenn vorher 2 Minuten gekocht war, ein darauf folgendes Kochen von 5 Minuten noch unbedeutende Kupferoxydulabscheidung gab, wenn dagegen vorher 4 Minuten gekocht worden war, das dann erhaltene Filtrat bei 10 Minuten langem Kochen keine Abscheidung mehr lieferte.

Hieraus folgt, dass ein 4 Minuten langes Kochen auf dem Sandbade genügend zur Vollendung der Reaction ist.

Erhitzt man das Gemenge von Milchzucker und Fehling'scher Lösung im Wasserbade, so findet zwar auch bald starke Abscheidung von Kupferoxydul statt, aber das Filtrat von diesem scheidet bei fortgesetztem Kochen im Wasserbade wenn auch nicht viel doch stets im auffallenden Lichte sichtbare Spuren Oxydul noch ab. Dies war der Fall, wenn vorher 5, 10, 15 ... bis 30 Minuten lang gekocht worden war.

Da das längere Erhitzen im Wasserbade dem kurzen Kochen auf dem Sandbade gegenüber keine Vortheile bot, und die stets bemerkbare, geringe, spätere Abscheidung von Kupferoxydul uns misstrauisch machte, haben wir das Wasserbad verlassen und in unseren Versuchen die gemengten Flüssigkeiten stets 4 Minuten auf dem Sandbade in Erlenmeyer'schen Kolben gekocht[1]); hierbei wurde die auf dünner Sandschicht bis zum Beginn des Aufwallens nöthige Zeit, welche auch ca. 4 Minuten betrug, nicht mitgerechnet.

b) Die Verdünnung der Lösungen.

Soxhlet hat gefunden und Märcker[2]) bestätigt, dass der Traubenzucker je nach der Verdünnung der aufeinander reagirenden Lösungen verschiedene Mengen Kupferoxydul reducirt, beim Milchzucker hat Soxhlet dagegen keine derartigen Differenzen bemerkt.

Wir haben durch eine Reihe von Einzelversuchen, in denen bestimmte Mengen Milchzuckerlösung mit entsprechenden Mengen Fehling'scher Lösung verschiedenen Verdünnungsgrades zusammengebracht wurden, constatirt, dass von einem Molekül Milchzucker verschiedene Mengen Kupferoxydul reducirt werden, je nach dem Grade der Verdünnung, und zwar gab ein Molekül krystallisirter Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, unter sonst gleich bleibenden Umständen (auf 1 g Milchzucker 160 cc Fehling'scher Lösung gerechnet, also geringer Ueberschuss der letzteren), wenn die Fehling'sche Lösung mit folgendem Volum Wasser verdünnt war, die nebenstehenden Zahlen für die endlich erhaltenen Atome Kupfer.

---

[1]) Um Stossen und Ueberkochen zu vermeiden, schüttelt man zuweilen um oder rührt mit einem Glasstabe.

[2]) Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg., S. 237.

Vol. Wasser:	Anzahl der Versuche:	Atome Kupfer: [1])
1	2	7.34
2	2	7.46
3	6	7.47
4	2	7.53
5	6	7.43
6	3	7.44.

Eine andere Reihe mit einem etwas grösseren Ueberschuss an Fehling'scher Lösung (auf 1 g Milchzucker 180 ccm gab folgende Zahlen:

Vol. Wasser:	Anzahl der Versuche:	Atome Kupfer:
1	2	7.45
3	3	7.57
6	2	7.49.

Aehnliche, noch bestimmtere Resultate haben andere Versuche ergeben, und es zeigt sich also, dass mit sehr wenig verdünnter Fehling'scher Lösung der Milchzucker eine etwas geringere, reducirende Kraft äussert als mit stärker, verdünnter und, wie die unten folgenden Versuche es näher erläutern, es ist wahrscheinlich, dass die stärkere Einwirkung von Alkali auf den Zucker, welche in der concentrirten Lösung stattfindet, die Ursache der Differenzen ist, indem ein gewisser Antheil Zucker zerstört wird, ehe er Zeit hat, Kupferoxyd zu reduciren.

Bei noch stärker (6—9fach) verdünnter Fehling'scher Lösung scheint die Menge des Kupferoxydules der in nur 3—5fach verdünnter Lösung gefällten Menge gegenüber wieder abzunehmen, sei es durch verringerte Reduction, veranlasst durch Mangel an Alkali [2]), sei es durch Wiederauflösen von etwas Oxydul während des lange dauernden Filtrirens des grossen Flüssigkeitsquantums.

c) Einwirkung von überschüssiger Fehling'scher Lösung.

Wie Soxhlet und auch Märcker bei der Dextrose und Soxhlet beim Milchzucker gefunden, wird um so mehr Kupferoxydul durch dieselbe Quantität Zucker abgeschieden, je mehr Ueberschuss an Kupferlösung vorhanden ist, und, wie die oben angeführten Zahlen schon zeigen, veranlasste in unseren Versuchen eine Vermehrung der Fehling'schen Lösung von 160 ccm auf 180 cc für 1 g Milchzucker [3]) die Reduction von ca. $\frac{1}{10}$ Atom Kupfer mehr; hierbei blieben die Filtrate blau. Wenn jedoch weniger Kupferlösung genommen wurde, so dass

[1]) Cu = 63.172 nach Hampe. Nimmt man Cu = 63.4, so reducirt 1 Mol. Milchzucker 0.03 Atome Kupfer weniger.

[2]) Aehnliches hat Heinrich an der Dextrose beobachtet s. Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. 1878, S. 409.

[3]) In den meisten Versuchen ist entweder genau oder annähernd 0.25 g angewandt worden.

das Filtrat grünlichblau, grünlich oder gelbgrünlich war oder so wenig Kupfer enthielt, dass es nur durch die mehr oder weniger starke Bräunung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure erkennbar war, so wurde weniger Kupfer von 1 Mol. Milchzucker reducirt. Z. B. bei mit gleichen Vol. Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung:

bei	145.8 ccm.	F. L.	auf	1 g	M.-Z.	7.23	At.	Kupfer
-	146.1 -	-	-	1 -	-	7.27	-	-
-	149.7 -	-	-	1 -	-	7.25	-	-
-	151.2 -	-	-	1 -	-	7.32	-	-
-	152.3 -	-	-	1 -	-	7.35	-	- u. s. w.

Wie oben bemerkt, ist zu den bezeichneten Versuchen Fehling-sche Lösung mit 60 g Natriumhydroxyd auf 1 Liter angewandt worden; eine Reihe von Versuchen haben wir jedoch mit Fehling'scher Lösung, welche 70 g Natriumhydroxyd auf 1 Liter enthielt, angestellt und wenn auch recht geringe, so doch constante Differenzen mit den oben angeführten Zahlen bemerkt; z. B. reducirte, wenn auf 1 g Milchzucker 160 ccm dieser etwas alkalireicheren Flüssigkeit angewandt wurden, 1 Mol. Milchzucker bei 3facher Verdünnung der Fehling-schen Lösung im Mittel von 3 Versuchen 7.41 Atome Kupfer, wenn 5fache Verdünnung angewandt wurde, im Mittel von 2 Versuchen 7.34 Atome Kupfer, während die früheren dem entsprechenden Zahlen 7.47 und 7.43 waren. Es erklärt sich dies leicht durch die Wirkung des Alkali auf den Milchzucker, welches, so nothwendig es auch in gewisser Quantität ist, um die Reaction zu ermöglichen, doch, falls es zu concentrirt ist, den Zucker theilweise zerstört, ehe er auf die Kupferlösung wirken kann.

Es fällt der Gehalt eines Liters von 60 g Natriumhydroxyd in die Grenzen der Vorschrift, welche Fehling ursprünglich gegeben hat; es lautet nämlich Fehling's Originalvorschrift [1]) folgendermaassen:

40 g krystallisirter Kupfervitriol,
160 g neutrales weinsaures Kali,
600—700 g Natronlauge [2]) v. 1.12 spec. Gew.,

das ganze auf 1154.4 ccm verdünnt.

Auf 1000 ccm umgerechnet beträgt dies:

34.6504 g Kupfervitriol,
138.6 g neutrales weinsaures Kalium,
54.6—63.7 g Natriumhydroxyd.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 72, 106. Bödeker (Ann. Chem. Pharm. 100, S. 264) wendet 480 ccm Natronlauge von 1.14 spec. Gew. = 67.8 g Natriumhydroxyd an.

[2]) Wenn, wie an manchen Orten angegeben, statt der von Fehling vorgeschriebenen 600—700 g Natronlauge 600—700 ccm genommen werden, so entspricht dies 672—784 g Lauge auf 1154.4 ccm oder für 1 Liter berechnet, einem Gehalte von 61.1—71.8 g Natriumhydroxyd. Eine Zusammenstellung der sehr verschiedenartigen, in der Literatur verbreiteten Angaben über die Herstellung von Fehling-scher Lösung wird in der ausführlichen Abhandlung erfolgen. Natronlauge von 1.12 spec. Gew. hält nach Gerlach (Fresen. Zeitschr. 8, 279) 10.5 pCt. NaOH.

Eine kleine Vermehrung des Gehalts an Alkali hat in unseren Versuchen schon das Entstehen kleiner Differenzen veranlasst, und dies wird wohl noch mehr der Fall sein, wenn man andere Vorschriften anwendet, in denen der Gehalt an Alkali noch höher steigt.

Wir sind völlig bei der Vorschrift mit 60 g Natriumhydroxyd stehen geblieben, lösen:

a) 34.639 g Kupfervitriol zu 500 ccm,
b) 60 g Natriumhydroxyd in Stangen,
173 g Seignettesalz (umkrystallisirt) zu 500 ccm

und mischen (höchstens einige Stunden vor dem Gebrauch) gleiche Raumtheile der beiden Lösungen, um Fehling'sche Lösung von ursprünglichem Wirkungswerth zu erhalten.

Wenn Soxhlet zu den Proben mit Milchzucker dieselbe Lösung angewandt hat, welche er (s. l. c. S. 219) zu den Versuchen mit Dextrose benutzt hat, so hat er nur 40 g Natriumoxyd oder 51.6 g Natriumhydroxyd angewandt, also etwas weniger als die von uns benutzten 60 g, dies ist, wie die Vergleichung der von Soxhlet wie von uns gefundenen Zahlen es erweisen, jedoch wohl ohne erheblichen Einfluss auf das Resultat gewesen.

Wie schon erwähnt ist erst in neuerer Zeit die gewichtsanalytische Bestimmung von Zuckerarten, besonders auf Scheibler's Empfehlung, in Gebrauch gekommen, früher dagegen ist stets titrirt worden, indem man in das abgemessene Volum verdünnter oder nicht verdünnter Fehling'scher Lösung so lange Zuckerlösung einfliessen liess, bis die über dem Kupferoxydul stehende Flüssigkeit möglichst farblos geworden war, oder wohl auch bis sich in derselben mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff oder Blutlaugensalz kein Kupfer mehr nachweisen liess.

Das Urtheil darüber, ob die Flüssigkeit farblos geworden ist oder nicht, ist selbst bei reinen Flüssigkeiten nicht leicht, völlige Gewissheit über die Beendigung der Reaction ist sehr schwer zu erlangen und bei gefärbten oder unreinen Flüssigkeiten wohl gar nicht. Unbequem ist die Reaction auf Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bringt Verluste herbei, wenn man nicht die Titration vielfach wiederholen will[1]); ferner aber auch leicht Täuschung, da, falls man nicht sehr rasch operirt, sich während des Filtrirens der Probe leicht Kupfer wieder löst und zu der Meinung Anlass giebt, es sei noch Kupfer in Lösung. Die umgekehrte Reaction, nämlich mit Fehling'scher Lösung auf das Vorhandensein von zuviel zugesetztem Zucker, kann man nicht anwenden, da, wie wir uns davon überzeugt haben, selbst mehrere Cubikcentimeter Ueberschuss an einprocentiger Milchzuckerlösung von

[1]) Die von Baswitz (diese Berichte XI, 1445) vorgeschlagene hübsche Tüpfelprobe möchte meist zu unempfindlich sein.

der grossen Menge des gegenwärtigen Alkali's so zersetzt werden, dass nach einige Minuten langem Kochen der überschüssige Zucker nicht mehr auf neue Fehling'sche Lösung wirkt.

Wir haben eine Reihe von Titrirversuchen angestellt auf die Weise, dass 50 ccm Fehling'scher Lösung (25 ccm Kupferlösung und 25 ccm Tartratlösung) mit soviel Wasser verdünnt, dass dieses — die einprocentige Milchzuckerlösung mit eingerechnet — resp. das 3 bis 6fache der Fehling'schen Lösung betrug, zum Kochen erhitzt wurden, und die Zuckerlösung bald langsam, bald rasch, oder auch auf einmal in der ganzen erforderlichen Menge hinzugegeben wurde, bis die überstehende Flüssigkeit farblos oder vielmehr hellgelblich war, und Kupferreaction mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure im Filtrat nicht mehr eintrat, oder allenfalls in ca. 5 cm dicker Schicht noch eine wahrnehmbare Verfärbung sich mit diesem Reagens zeigte. Wurde die Zuckerlösung langsam eingetragen, brauchte man weniger derselben, operirte man rasch oder brachte die ganze erforderliche Menge gleich hinzu, so brauchte man mehr derselben, um völlige Reduction zu erhalten.

Ohne über die definitive Zahl uns jetzt näher zu äussern, begnügen wir uns, anzuführen, dass für den unten näher präcisirten Zweck sich aus unseren Versuchen mit hinreichender Genauigkeit ergiebt, dass 1 Mol. Milchzucker, wenn er nicht successive, sondern auf einmal der 3—4fach verdünnten nicht überschüssigen Fehling'schen Lösung hinzugesetzt wird, zwischen 7.4 und 7.5 Atome Kupfer reducirt[1]).

Mit Entschiedenheit ist neuerdings Soxhlet[2]) gegen die Anwendung der gewichtsanalytischen Methode bei Bestimmung der Dextrose aufgetreten, und hat er der Anwendung des Titrirens beim Bestimmen dieses Zuckers unter Anwendung der von ihm angegebenen Modificationen das Wort geredet, indem er erklärt, „dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist."

Beim Milchzucker hat Soxhlet nicht so grosse Differenzen bei Gegenwart oder bei Abwesenheit eines Ueberschusses von Fehling-scher Lösung gefunden, sie sind jedoch, wie auch die übrigen Unregelmässigkeiten, vorhanden, und es würde also auch beim Milchzucker die Gewichtsmethode unbrauchbar sein müssen.

In Betreff der Dextrose hat Märcker[3]) sich bereits gegen Soxhlet ausgesprochen, und hinsichtlich des Milchzuckers kommen wir zu dem Schlusse, dass die Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung desselben, wenn die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, eine völlig brauchbare und sogar recht genaue Methode ist, und dass wir sie dem alleinigen Titriren vorziehen.

---

[1]) Nach unseren Versuchen mit sehr geringem Ueberschuss sollte man eine etwas geringere Zahl erwarten.

[2]) Chem. Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. 1878, S. 237.

[3]) Chem. Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. l. c.

Wie sich aus dem Obenstehenden ergiebt, ist das Einhalten einer bestimmten Verdünnung sowohl als auch eines bestimmten sich stets gleichbleibenden Ueberschusses an Fehling'scher Lösung nöthig.

Um einen stets gleichbleibenden Ueberschuss an Fehling'scher Lösung zu erhalten (am besten 160 ccm auf je 1 g krystallisirten Milchzucker) muss man annähernd die vorhandene Menge des Milchzuckers kennen. Dies erfordert vorhergehendes Titriren auf gewöhnliche Art, und hierdurch erfährt man auch, wie viel Wasser durch die Zuckerlösung der Fehling'schen Flüssigkeit hinzugebracht wird, und wie viel man ausserdem zusetzen muss, damit letztere am Ende des Versuches ihr 3—4faches Volum Wasser enthalte.

Wie oben angegeben, giebt das Titriren verschiedene Resultate je nach der Schnelligkeit, mit welcher man die Zuckerlösung einfliessen lässt; um möglichst genaue Resultate zu erhalten, muss man 2 oder 3 Titrationen ausführen, indem man bei der zweiten die in der ersten nöthig gewesenen Cubikcentimeter Zuckerlösung gleich zu Anfang der Operation hinzugesetzt und natürlich ebenfalls den in der ersten Titrirung nur ungefähren Wasserzusatz, wie angegeben, regulirt. Die dritte Titration mit der bei der zweiten gefundenen Anzahl Cubikcentimeter Zuckerlösung beginnend, wird das Resultat liefern.

1 Mol. Milchzucker hat dann zwischen 7.4 und 7.5 Atome Kupfer reducirt, und man benutzt am besten die Zahl, welche sich aus den oben angeführten, gewichtsanalytischen Bestimmungen ergiebt, nämlich (als Durchschnitt der Versuche mit 160 ccm mit 2—5 Vol. Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung auf 1 g Milchzucker) 7.47 Atome Kupfer. Wenn 1 Mol. Milchzucker 7.47 Atome Kupfer reducirt, entspricht dies einer Anzeige von 6.700 mg Milchzucker auf 1 ccm Fehling'schen Lösung, und man erfährt durch Multiplication der angewandten Menge mit dieser Zahl ziemlich (und für die meisten gewöhnlichen Zwecke wohl genügend) genau die gegenwärtige Menge Milchzucker.

Hierauf berechnet man die zur Gewichtsanalyse nöthigen Mengen der Lösungen, und es ergiebt das durch 4 Minuten langes Kochen, Filtriren, Reduciren etc. erhaltene Kupfer dann die genauere Zahl für den Milchzucker. Hierzu muss man das erhaltene Kupfer mit 0.763 multipliciren, wie sich ergiebt, wenn man bedenkt, dass 1 Mol. Milchzucker unter obigen Umständen 7.47 Atomen Kupfer entspricht, denn es kommen dann auf

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \text{ oder } 360 \text{ mg Milchzucker}$$
$$7.47 \times 63.172 \text{ oder } 471.896 \text{ mg Kupfer,}$$

und hieraus berechnet sich der obige Multiplicationsfactor nach

$$471.895 : 360 = 1 : 0.763.$$

Göttingen, agricult.-chem. Laboratorium.

549. A. Grätzel: Ueber Eupitton und Pittakall.

(Eingegangen am 18. November.)

Die Bemerkungen über Violaceïn und Eupitton von Herrn Liebermann (vgl. diese Berichte XI, 1104), als Erwiderung auf meine in Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie für 1878 S. 240 enthaltenen Aeusserungen, habe ich bisher unberücksichtigt gelassen, um mehr Anhaltspunkte über den Unterschied zwischen Eupitton und Pittakall zu gewinnen, und die von Hrn. Liebermann gewünschten Thatsachen zur Unterstützung meiner früheren Ansichten beibringen zu können.

Den seiner Zeit Hrn. Liebermann übergebenen Farbstoff (braun, weil derselbe aus schwach saurer Lösung gefällt war, in welcher Form derselbe heute noch von mir dargestellt wird) benannte ich mit Violaceïn, da er die Eigenschaften des Reichenbach'schen Pittakalls in seinem Verhalten zu Alkohol, Alkalien und Essigsäure nicht theilte.

Dieses Violaceïn enthält den von Hrn. Liebermann erwähnten, harzigen Körper, dann Eupitton und — Pittakall.

Bei der Reinigung des Violaceïns und Versuchen zur Trennung der einzelnen Stoffe, erhielt ich oft Pittakall, indessen nur in geringen Mengen, immerhin aber genügend, um einen Unterschied zwischen Eupitton und Pittakall constatiren zu können.

Da mir die Constitution der im Buchenholztheer enthaltenen Oele, welche die von mir dargestellten Farbstoffe liefern, bis dahin unbekannt war, glaubte ich mich für berechtigt zu halten, verschiedene Oxydationsstufen der entdeckten Farbstoffe annehmen zu dürfen. Erst durch Veröffentlichung der von Hrn. A. W. Hofmann mit so grosser Gründlichkeit ausgeführten Untersuchungen über Pyrogallussäuredimethyläther und dessen Homologen wurde ich veranlasst, auf eine sorgfältigere Trennung der verschiedenen Oele bedacht zu sein, und mit solchen Versuche zur Darstellung von Farbstoffen anzustellen.

Die Resultate meiner Versuche stimmen mit den von Hrn. A. W. Hofmann angegebenen in Betreff der Gewinnung der Eupittonsäure aus dem Pyrogallussäuredimethyläther überein, und ich erhielt bei meinem Verfahren wohl den harzartigen Körper und Eupittonsäure, aber kein Pittakall.

Reichenbach hat, wie aus seiner Beschreibung von Pittakall (Journal für Chem. und Phys. von Dr. Schweigger-Seidel 68. Bd., 1833) hervorgeht, aus dem unreinen Picamar, wahrscheinlich der jetzt bekannte Pyrogallussäuredimethyläther und dessen Homologe, ein Oel isolirt, welches mit Alkohol und Barytwasser eine blaue Reaction giebt, solches einer Oxydation unterworfen und Pittakall erhalten.

Dieses letzterwähnte Oel ist verhältnissmässig in geringen Quantitäten im Holztheer enthalten, und seine Isolirung eine schwierige. Es gelang mir indessen eine grössere Menge desselben, mit wenigen Procenten anderer Oelen gemischt, zu gewinnen, welche durch geeignete Oxydationsmittel, wie erwartet, — Pittakall lieferte.

Reichenbach sagt: „Aus seinen Auflösungen flockig niedergeschlagen, oder von ihnen durch Abdampfen getrennt, vereinigt sich das Pittakall zu einer trocknen, festen, brüchigen und abfärbenden, dunkelblauen Masse“ u. s. w.

Hieraus geht schon hervor, dass Pittakal keine Ammoniakverbindung der Eupittonsäure sein konnte, da das eupittonsaure Ammoniak beim Eintrocknen braun wird und nicht blau bleibt, ausserdem aber die sauren Lösungen der Eupittonsäure sämmtlich einen braunen Rückstand hinterlassen.

Aber Reichenbach sagt weiterhin: „Pittakal ist nicht flüchtig; in mässiger Wärme erleidet es keine Veränderung, in höherer verkohlt es, und zwar ohne ammoniakalischen Geruch.“ Auch hieraus geht hervor, dass Reichenbach ein Ammoniaksalz nicht vor sich gehabt hat.

Pittakall unterscheidet sich von der Eupittonsäure nicht nur durch sein Aussehen sondern auch durch sein chemisches Verhalten, wovon ich die hervorstechendsten Unterschiede anführen will:

Pittakall bildet getrocknet eine feste, brüchige Masse von broncenem Aussehen, in sehr gereinigtem Zustande fast messinggelb.

Eupittonsäure bildet orangegelbe Krystalle, welche, wenn geschmolzen, wie eine harzige Masse mit grünem Schimmer erscheinen.

Pittakall ist in verdünnten Säuren leicht löslich, während Eupittonsäure aus concentrirten, sauren Lösungen durch Wasser theilweise gefällt wird.

Pittakall wird aus seinen Lösungen durch Alkalien blau gefällt, selbst wenn Lackmuspapier noch saure Reaction zeigt; während

Eupittonsäure bei gleichem Verhalten braun gefällt wird.

Pittakall läuft, frisch gefällt, mit Wasser blau durch's Filter und schlägt sich nach längerem Stehen aus dem Wasser in blauen Flocken nieder; Eupittonsäure ist selbst frisch gefällt in Wasser mit brauner Farbe schwer löslich.

Pittakall hinterlässt beim Abdampfen seiner sauren Lösung einen schwarzblauen, Eupittonsäure dagegen stets einen braunen Rückstand.

Pittakall wird aus seiner essigsauren Lösung mit saurer, essigsaurer Thonerde gefällt, Eupittonsäure nicht.

Somit wäre das Verhältniss, in dem Eupitton und Pittakal zu einander stehen, ein anderes, als von Hrn. Liebermann angenommen, und von mir bestritten war.

Es geht aber auch aus dem Vorstehenden hervor, dass Reichenbach nur das Pittakall, nicht aber die Eupittonsäure, gekannt hat.

Was die technische Wichtigkeit des Farbstoffes betrifft, so dürfte das gefällte Urtheil von der Zukunft vielleicht als voreilig bezeichnet werden.

Hannover, den 14. November 1878.

---

550. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfamide.

(Eingegangen am 15. November.)

Eine beinahe rein persönliche und sehr beleidigende Mittheilung von O. Jacobsen in der letzten Nummer der Berichte, die mir zugekommen ist, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen und Erklärungen, welche aber nur die betreffenden Thatsachen berühren werden.

In meiner letzten Mittheilung (XI, 1328) habe ich gesagt, „die Säure, die durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure mit übermangansaurem Kalium gebildet wird, ist nicht Sulfaminisophtalsäure, sondern Sulfoisophtalsäure". Jacobsen stellt nun folgende Behauptung auf: „Die von mir beschriebene Säure ist Sulfaminisophtalsäure, und eine andere Säure bildet sich überhaupt nicht bei der Oxydation des α-Metaxylolsulfamids oder der zunächst daraus entstandenen Sulfamintoluylsäure".

Diese Behauptung von Jacobsen ist, wenigstens zum Theil, einfach nicht richtig, wie er sich leicht überzeugen kann. Zum Ueberfluss habe ich jetzt die Hauptversuche von Iles persönlich wiederholt, und habe sie soweit in jeder Beziehung richtig gefunden. Ich lasse die Beschreibung dieser von mir ausgeführten Versuche hier kurz folgen, indem ich vorausschicke, dals nur vollkommen reine Sulfamintoluylsäure zu den Versuchen benutzt wurde.

Die Säure schmolz ganz constant bei 254.5—255° (corr.); sie wurde durch Schmelzen mit Kalihydrat in reine Oxytoluylsäure vom Schmpkt. 174—175° (corr.) übergeführt und ist dieselbe Säure, welche durch Oxydation sowohl aus reinem Xylolsulfamid (Schmpkt. 137°) entsteht wie aus Gemischen von diesem Amid mit dem vom Schmelzpunkt 96°.

---

1 g dieser Säure, 5 g übermangansaures Kalium und 100 ccm Wasser wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben während sieben Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Etwas übermangansaures Kalium blieb unzersetzt. Einige Tropfen Alkohol wurden zugesetzt, um die Reduction zu Ende zu führen. Der Niederschlag des Manganhydroxyds wurde nun abfiltrirt, und das Filtriren ein paar Mal wiederholt, um eine ganz klare Lösung zu bekommen. Diese Lösung rea-

girte alkalisch. Sie wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit Salzsäure angesäuert. Ein schönes, krystallinisches Salz schied sich gleich aus. Dieses wurde abfiltrirt, gewaschen, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Es krystallisirte in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln und besass alle die äusseren Eigenschaften des von mir früher beschriebenen, sauren Kaliumsalzes. Die erste Ausscheidung wog nach dem Trocknen zwischen 0.8 und 0.9 g.

Ich habe nun eine kleine Portion dieses Salzes mit Natrium geschmolzen, die Lösung der Schmelze filtrirt, mit einer Eisenoxydoxydullösung versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung war nicht im geringsten grün oder blau gefärbt. Diesen Versuch habe ich verschiedene Male wiederholt, natürlich mit demselben Resultat.

Man sieht also, dass dieses Salz keinen Stickstoff enthält und desshalb nicht ein Salz der Sulfaminisophtalsäure sein kann.

In der eben erwähnten Mittheilung habe ich einige Neutralisationsversuche erwähnt, „welche zeigen, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält". Ich lasse die Zahlen einiger solcher Versuche folgen, welche von Neuem ausgeführt wurden:

I. 0.1909 g des Kaliumsalzes wurde mit $\frac{1}{10}$ Normalammoniaklösung titrirt. Von der Lösung wurden 12 ccm verbraucht, während sich 11.9 ccm berechnen.

II. Auf 0.17975 g des Salzes wurden 11.3 ccm der Ammoniaklösung verbraucht. Die berechnete Menge ist 11.2 ccm.

III. Auf 0.8338 g des Salzes wurden 52 ccm der Ammoniaklösung verbraucht. Die berechnete Menge ist 52.12 ccm.

Diese Versuche erlauben gar keinen Zweifel, dass das untersuchte Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

Es ist also klar, dass, wenn wir die früher mitgetheilten Analysen des Kaliumsalzes mit in Betracht ziehen, wir es nicht mit einem Salz der Sulfaminisophtalsäure, sondern mit einem Salz der Sulfoisophtalsäure zu thun haben, und diese Verbindung ist durch Oxydation der reinen Sulfamintoluylsäure entstanden.

Man könnte vielleicht glauben, dass durch Oxydation in Wirklichkeit eine stickstoffhaltige Säure zuerst gebildet, und dass diese durch Eindampfen in alkalischer Lösung in die stickstofffreie Säure verwandelt werde. Jacobsen hat allerdings, wie ich, Salzsäure erst nach dem Eindampfen zugesetzt (siehe XI, 900); aber nichtsdestoweniger habe ich den Versuch so ausgeführt, dass die Möglichkeit dieser Erklärung ausgeschlossen ist.

Anstatt die Salzsäure nach dem Eindampfen der Lösung zuzusetzen, habe ich sie gleich nach beendigter Oxydation und Filtration

zugesetzt und die saure Lösung dann eingedampft. Das erhaltene Produkt enthält keinen Stickstoff und ist mit dem oben erwähnten, sauren Kaliumsalze absolut identisch.

In Betracht seiner bestimmten Behauptung, dass durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure keine andere Säure als die Sulfaminisophtalsäure gebildet wird, muss ich von Jacobsen öffentlich verlangen, das ser die von mir eben beschriebenen, einfachen Versuche wiederholt und die erhaltenen Resultate veröffentlicht. Ich verlange dieses im Interesse der Wissenschaft allein, denn ich glaube kaum, dass jemand, der eine solche Mittheilung wie die letzte von Jacobsen (XI, 1529) schreiben kann, an das Gutmachen einer grossen Ungerechtigkeit denken könnte.

Versucht man die Anomalien zwischen den Resultaten von Jacobsen und denen von mir zu erklären, so kommt man gleich in Verlegenheit. Die Eigenschaften der Verbindung, welche Jacobsen als Sulfaminisophtalsäure betrachtet, und der, welche nach meinen Versuchen unzweifelhaft Sulfoisophtalsäure ist, sind merkwürdigerweise beinahe identisch. So nahe stimmen sie mit einander überein, dass selbst Jacobsen zugiebt, ich hätte dieselbe Säure wie er und „allem Anschein nach in reinem Zustande" unter Händen gehabt (XI, 904). Nicht allein die Säuren und die charakteristischen Kaliumsalze scheinen identisch zu sein, sondern beide Säuren geben auch sehr charakteristische Bariumsalze, welche in derselben Weise gebildet werden. Versetzt man die Lösung des sauren Kaliumsalzes der Sulfoisophtalsäure mit einer Lösung von Chlorbarium, so fällt beim Kochen ein sehr schwer lösliches, krystallinisches Bariumsalz aus. Jacobsen sagt (XI, 900): „Aus der Lösung desselben (des sauren Kaliumsalzes) fällt Chlorbarium ein fast unlösliches, beim Kochen dichter und deutlicher krystallinisch werdendes Bariumsalz".

Wenn man also nicht wüsste, dass die eine der betreffenden Säuren Stickstoff enthält und die andere keinen, so würde man gleich diese zwei Körper für identisch halten. Aber man kann das natürlich nicht von zwei Körpern behaupten, von denen der eine Stickstoff enthält und der andere keinen. Was soll man nun sagen? Wenn ich nur etwas von dieser Sulfaminisophtalsäure bekommen könnte, so würde ich gern die vergleichende Untersuchung der zwei Körper übernehmen, aber bis jetzt ist es mir durchaus nicht gelungen, eine Spur von einer solchen Säure zu erhalten. Die genauen Bedingungen, welche zur Bildung der Säure nöthig sind, werden von Jacobsen nicht angegeben. Ich muss es also ihm überlassen, die Säure in grösserer Menge darzustellen und sie mit der Sulfoisophtalsäure genau zu vergleichen, und ich muss sagen, ich erwarte mit Interesse die Resultate der Untersuchung.

Ich habe früher erwähnt, dass ich durch Neutralisation der freien Sulfoisophtalsäure mit kohlensaurem Barium ein Bariumsalz dargestellt hatte, und dass „viel mehr Barium darin gefunden wurde, als für ein neutrales Salz der Sulfaminisophtalsäure erforderlich ist". Ich fügte die Bemerkung hinzu: „Die Analysen stimmen jedoch nicht gut mit der berechneten Menge für das neutrale Salz der dreibasischen Sulfoisophtalsäure". Ich habe von Neuem versucht, dieses neutrale Bariumsalz in reinem Zustande zu erhalten, aber vergeblich — einfach weil es durch Kochen seiner concentrirten, wässerigen Lösung eine theilweise Zersetzung erleidet, unter Bildung, wie es scheint, des oben erwähnten, schwer löslichen, sauren Bariumsalzes. Das neutrale Salz ist leicht löslich, wie folgender Versuch lehrt. Das schwer lösliche Bariumsalz, welches durch Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung des sauren Kaliumsalzes gebildet wird, wurde in Wasser mit kohlensaurem Barium gekocht. Dabei entwickelte sich Kohlensäure und das Salz ging in Lösung. Diese Lösung wurde filtrirt und eingedampft. Während des Eindampfens schieden sich fortwährend kleine Mengen eines schwer löslichen Salzes aus, welches durch Zusatz von Wasser nicht wieder aufgelöst werden konnte. Das Salz, welches in Lösung war, krystallisirt nicht heraus, selbst wenn die Lösung auf ein sehr kleines Volumen eingedampft wurde. Wie wir früher das neutrale Salz darstellten, haben wir während des Eindampfens einige Male filtrirt und schliesslich zur Trockne eingedampft. Das analysirte Salz krystallisirte gar nicht. Diese Verhältnisse werden in meinem Laboratorium genau untersucht. Ich behalte mir ausdrücklich die Untersuchung der Sulfoisophtalsäure vor.

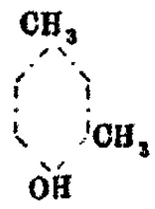
Hierdurch ist der wichtigste Theil des Angriffs von Jacobsen beantwortet. Es bleiben aber noch zwei Punkte, welche der näheren Erörterung bedürfen.

Indem Jacobsen von der von mir aus Sulfamintoluylsäure erhaltenen Oxytoluylsäure spricht, sagt er: „Nachdem ich nachgewiesen und mitgetheilt habe (XI, 897), dass die aus α-Metaxylolsulfamid erhaltene Oxytoluylsäure mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, und dass sie identisch ist mit Schotten's Orthohomoparaoxybenzoësäure, haben nunmehr Iles und Remsen (XI, 1327) ganz dasselbe zu finden vermocht".

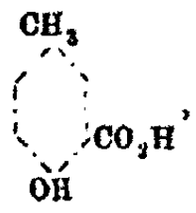
Die Thatsachen sind wie folgt: Wie ich die erste Mittheilung über die betreffende Oxytoluylsäure schrieb, lag keine Beschreibung dieser Säure in den Formeln vor. Gleich nachher hatte Hr. Schotten die Freundlichkeit, mir ein Exemplar seiner Dissertation zu schicken. Wie ich die Beschreibung seiner Orthohomoparaoxybenzoësäure las, stellte ich einige Versuche an, welche gleich zeigten, dass diese mit unserer Säure identisch ist. In meiner nächsten Mittheilung darüber habe ich dann die Identität behauptet.

Schliesslich spricht Jacobsen in einem merkwürdigen Satze, auf den ich die Aufmerksamkeit der Leser dieser Berichte lenken möchte, von „dunklen Anspielungen auf Eigenthümlichkeiten der Orthoverbindungen". Ich kann mich hier nicht auf eine detaillirte Discussion der Oxydationserscheinungen, welche in meinem Laboratorium untersucht worden sind, einlassen. Diese Untersuchungen sind noch im Gange und versprechen noch interessante Resultate. Die Veranlassung zu den Untersuchungen war die Beobachtung, welche ich während meiner Untersuchung über die Parasulfobenzoësäure machte, dass die Orthotoluolsulfosäure der Einwirkung der Chromsäuremischung im Wesentlichen widersteht, während die Paratoluolsulfosäure leicht in die entsprechende Benzoësäure übergeführt wird. Durch Versuche im hiesigen Laboratorium sowohl, wie auch durch Versuche, welche von v. Gerichten[1]) und vor kurzem von Schmitz[2]) über Nitromesitylensäuren ausgeführt wurden, ist jetzt ziemlich sicher festgestellt, dass negative Atome oder Atomgruppen, welche sich in der Orthostellung gegen Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern befinden, einen schützenden Einfluss auf diese Reste ausüben, wenn die Verbindungen mit sauren Oxydationsmischungen behandelt werden. Dieser Einfluss ist nicht so vollkommen, dass absolut keine Oxydation dieser Reste stattfindet, denn wir haben durch fortgesetzte Untersuchung gefunden, dass in jedem Falle ein sehr geringer Theil der Verbindungen selbst in saurer Lösung Oxydation, auch in dem Orthorest, erleidet — aber immerhin wird die Oxydation beinahe vollständig verhindert.

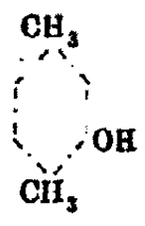
Die Versuche von Jacobsen deuten auf einen anderen interessanten Schluss. Durch Schmelzen mit Kalihydrat erhielt er (XI, 375) aus dem flüssigen Metaxylenol



eine Oxytoluylsäure

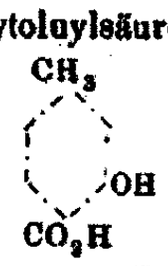


und aus dem Paraxylenol

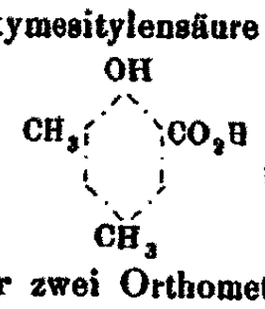


[1]) Diese Berichte XI, 364.
[2]) Annalen der Chemie 198, 160.

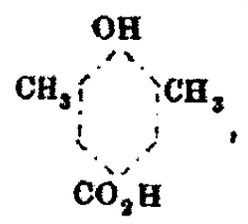
erhielt er (XI, 572) eine Oxytoluylsäure



Man sieht also, dass, wenn man mit Kalihydrat arbeitet, die Resultate ganz verschieden sind von denen, welche erhalten werden, wenn man mit dem sauren Oxydationsgemisch arbeitet. Im ersteren Falle wird der Orthorest oxydirt, während im letzteren gerade das Umgekehrte stattfindet. Ich glaube, dass bei der Bildung der Oxymesitylensäure wir es mit ähnlichen Erscheinungen zu thun haben. Diese Säure bildet sich durch Schmelzen von Mesitylensulfosäure mit Kalihydrat. Findet die Umwandlung in derselben Weise statt wie in den Versuchen von Jacobsen, so hat die Oxymesitylensäure folgende Constitution:



denn danach wird eine der zwei Orthomethylgruppen oxydirt, nachdem die Umwandlung der Sulfogruppen in Hydroxylol bewirkt ist. Die Eigenschaften der Oxymesitylensäure sprechen ferner für die Richtigkeit dieser Ansicht. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt mit Eisenchlorid eine Färbung. Bekanntlich haben die Versuche von Tiemann und seinen Mitarbeitern es sehr wahrscheinlich gemacht, dass unter den aromatischen Oxysäuren nur Derivate der Salicylsäure diese zwei Eigenschaften besitzen. Hätte die Oxymesitylensäure die andere mögliche Constitution



so würde sie ein Derivat der Paraoxybenzoësäure sein.

Am Anfang dieser Mittheilung habe ich klar angedeutet, dass ich auf die persönlichen Angriffe Jacobsen's nicht antworten wollte; am Schluss sei mir noch die Bemerkung erlaubt, dass ich in der Zukunft mich auch nicht veranlasst fühlen werde auf solche Angriffe zu antworten. — Meine Untersuchungen werden fortgesetzt, und sollte jemand an der Genauigkeit der beschriebenen Versuche oder der Richtigkeit der Schlussfolgerungen zweifeln, so wird dieser Zweifel mit der Zeit jedenfalls gehoben werden.

Baltimore, Ver. St. v. Amerika, den 30. Oct. 1878.

---

551. A. Geuther: Zur Geschichte des Diäthylglyoxylsäureäthers und des Diäthylglyoxylsäureamides.

(Eingegangen am 28. November.)

Hr. Pinner hat in Nr. 13 dieser Berichte mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol und Blausäure neben anderen Produkten Diäthylglyoxylsäureäther und Diäthylglyoxylsäureamid entstehen. Er hat aus dem Ersteren mit Hülfe von alkoholischer Kalilösung das Kaliumsalz der Diäthylglyoxylsäure dargestellt und gelegentlich angeführt, dass das Natriumsalz dieser Säure bereits von Fischer und mir 1864 [richtiger 1863][1]) bei der Einwirkung von C_2Cl_4 auf Natriumalkoholat erhalten worden sei. Hr. Pinner hat dabei aber leider vergessen, mit anzuführen, dass auch der Diäthylglyoxylsäureäther und das Diäthylglyoxylsäureamid schon vor 8 Jahren von Schreiber[2]) aus Dichloressigsäure dargestellt worden sind.

Die Angaben Pinner's im Betreff des Diäthylglyoxylsäureäthers stimmen mit denen Schreiber's überein, sie weichen aber im Betreff des Amides insofern ab, als nach Schreiber der Schmelzpunkt bei 76,5°, nach Pinner bei 81—82° liegen soll.

Ich erachte diese geschichtliche Klarstellung um so mehr für nöthig, als Pinner und Kraemer schon früher einmal[3]), nämlich im Jahre 1869, in ihrer betreffenden Publikation anzuführen unterlassen haben, dass bereits 7 Jahre vorher, nämlich 1862, von Alsberg und mir[4]) beträchtliche Mengen von Aldehyd und Acetal im Rohspiritus nachgewiesen worden waren.

Jena, d. 12. November, 1878.

---

552. H. Köhler: Notiz über die Bildung von Aethylamin.

[Mittheilung aus dem chemischem Laboratorium des Polytechnicums zu Delft.]

(Eingegangen am 15. November.)

Bekanntlich zerfällt das Quecksilberamidochlorür, Hg_2ClNH_2, welches man als schwarzes Pulver erhält, wenn man Calomel mit Ammoniak schüttelt, beim Erhitzen in Ammoniak, Stickstoff, Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber:

$$6\,NH_2Hg_2Cl = 4\,NH_3 + N_2 + 3\,Hg_2Cl_2 + 3\,Hg_2.$$

Führt man das Erhitzen in einem Glasrohr aus, durch das ein Strom trockenes Chloräthylgas streicht, so treten alle diese Zersetzungen

---

[1]) Jenaische Zeitschrift für Medicin u. Naturwissenschaften Bd. I, S. 47.

[2]) Jenaische Zeitschrift für Medicin u. Naturwissenschaften Bd. V, S. 372 und Jahresbericht d. Chemie f. 1870, S. 641.

[3]) Diese Berichte II, 401.

[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 62.

ebenfalls ein; daneben entstehen jedoch auch kleine Mengen von Aethylamin und einem gasförmigen, höchst übelriechenden Körper, der weder von Salzsäure noch von Wasser absorbirt wird. Der beim Eindampfen der Absorptionsflüssigkeit erhaltene, weisse Rückstand wurde über H_2SO_4 vollständig getrocknet und gab beim Erwärmen (nicht Kochen) mit ganz absolutem Alkohol etwa $\frac{1}{3}$ seines Volums an diesen ab. Hierbei zeigte sich, dass Chlorammonium in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich ist, denn die für $C_2H_5NH_2 . HCl$ ausgeführten Chlorbestimmungen fielen in allen Fällen zu hoch aus. Mit KOH gekocht zeigte der alkoholische Rückstand den Geruch nach Aethylamin neben Ammoniak. Ein Theil des Quecksilberamidochlorürs hat sich also wahrscheinlich nach folgender Gleichung umgesetzt:

$$NH_2Hg_2Cl + C_2H_5Cl = Hg_2Cl_2 + NH_2C_2H_5.$$

Zu ganz dem gleichen Resultat gelangte ich bei Anwendung von Quecksilberamidochlorid, NH_2HgCl. Man erhält diese Verbindung bekanntlich als weissen Präcipitat beim Fällen von $HgCl_2$ mit Ammoniak im geringen Ueberschuss. Auch hier entstanden die bekannten Zersetzungsprodukte NH_3 und Hg_2Cl_2 neben wenig Aethylamin, indem gleichzeitig ein weisser, von Salzsäure und Wasser nicht absorbirbarer Rauch entwich. Aus dem im Rohr zurückgebliebenen Calomel liessen sich nicht unbeträchtliche Mengen von $HgCl_2$ ausziehen. Neben der Zersetzung durch einfaches Erhitzen:

$$6\,NH_2HgCl = 4\,NH_3 + N_2 + 3\,Hg_2Cl_2$$

hat daher offenbar auch noch folgende Reaction stattgefunden:

$$NH_2HgCl + C_2H_5Cl = HgCl_2 + NH_2C_2H_5.$$

Bei Anwendung von *Mercurius praecipitatus albus* konnte nur äusserst wenig Aethylamin, dagegen massenhaft Ammoniak erhalten werden.

Die Wahrscheinlichkeit lag nahe, dass die Einwirkung des Chloräthyls auf Natriumamid, nach der Gleichung:

$$C_2H_5Cl + NaNH_2 = C_2H_5NH_2 + NaCl$$

glatter verlaufen würde. Indessen haben Beilstein und Geuther[1]) in ihren schönen Untersuchungen über das Natriumamid gezeigt, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, indem sie selbst bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, neben viel Ammoniak nur Leuchtgas und Chlornatrium erhielten.

Durch Einwirkung von trockenem, gasförmigem Ammoniak auf entstehendes Natriumalkoholat ist es mir gelungen, geringe Mengen (bei Anwendung von circa 10 g Natrium ungefähr 0.5 g) $NH_2C_2H_5 . HCl$ zu erhalten. Der völlig getrocknete Rückstand der zur Absorption vorgelegten Salzsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt, die abfiltrirte Lösung zur Trockene ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CVIII, 88.

dampft, und das Residuum dieser Lösung wiederholt derselben Behandlung unterworfen. Immerhin jedoch fand ich das erhaltene, salzsaure Aethylamin noch Chlorammonium-haltig, was sich aus der Chlorbestimmung ergab. Es scheint mir, dass die Anwesenheit von $C_2H_5 . NH_3Cl$ neben NH_4Cl die Veranlassung zur Auflösung des letzteren im absoluten Alkohol giebt. Ich werde indessen über die Löslichkeit des Chlorammoniums in Alkohol bei verschiedenen Temperaturen noch Versuche anstellen.

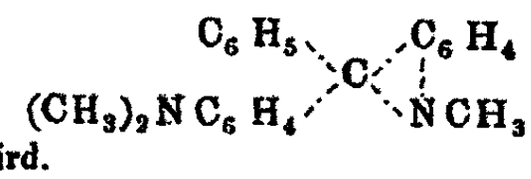
Auch durch Schmelzen von krystallisirtem Natriumäthylat mit Chlorammonium habe ich ungefähr in denselben Mengenverhältnissen $C_2H_5NH_3Cl$ erhalten können; daneben entsteht jedoch noch eine in langen, spiessigen Krystallen sublimirende Verbindung in geringen Mengen, die äusserst zerfliesslich ist und einen unangenehmen Geruch besitzt. Sie erwies sich als stark chlorhaltig und lieferte mit Kalilauge ein gasförmiges, aminartig riechendes Produkt. Während der Einwirkung entweicht fortwährend ein brennbares Gas, das wohl nur aus C_2H_4 bestehen dürfte.

---

553. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber einige Farbstoffe der Rosanilingruppe.

(Eingegangen am 28. November.)

Im Anschluss an unsere Untersuchung über das Rosanilin haben wir [1]) vor einiger Zeit auch die Bildungsweise und Constitution eines grünen Farbstoffs besprochen, welcher durch Oxydation des aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Tetramethyldiamidotriphenylmethans erhalten wird. Die nahen Beziehungen desselben zum Rosanilin und die Beobachtung, dass bei dem Oxydationsprozess beträchtliche Mengen Ameisenaldehyd als Nebenprodukt entstehen, führten zu der Ansicht, dass hier ebenfalls die für das Rosanilin experimentell nachgewiesene Bindung zwischen einer Stickstoffgruppe und dem Methankohlenstoff des Triphenylmethans stattfinde, wie dies durch die Formel



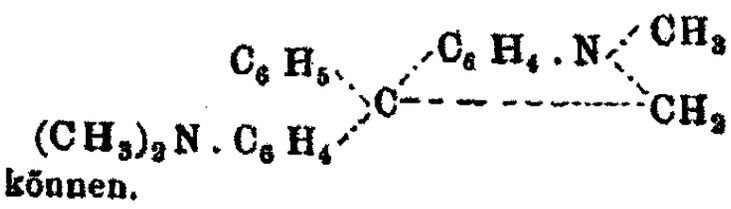
veranschaulicht wird.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung ist bald nachher von Hrn. O. Doebner [2]) im Zweifel gestellt worden. Derselbe erhielt durch Reduction des aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin dargestellten sog. Malachitgrüns, welches allem Anschein nach identisch

---

[1]) Diese Berichte XI, 1081.
[2]) Ibid. XI, 1240.

mit dem eben erwähnten Farbstoff ist, eine Base, die er auf Grund seiner Analysen und Schmelzpunktsbestimmungen für identisch mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan erklärt. Doebner schliesst daraus weiter, dass das Malachitgrün ebenfalls vier Methylgruppen enthalte und glaubt im Gegensatz zu unserer Ansicht die Constitution der Verbindung durch die Formel



erklären zu können.

Wir haben bereits in unserer ausführlichen Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin [1]) darauf hingewiesen, dass diese Formel durch die Beobachtungen des Hrn. Doebner nicht hinreichend begründet ist, da nach unseren Versuchen die aus dem grünen Farbstoff durch Reduction entstehende Base sich von dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan durch den höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Für das letztere fanden wir bei sorgfältig gereinigten Präparaten den Schmelzpunkt stets bei 93—94°; die andere Base zeigt im Aeusseren allerdings grosse Aehnlichkeit mit der ersten und schmilzt bei geringer Verunreinigung annähernd bei derselben Temperatur (gewöhnlich bei 97—98°). Bei fortgesetztem Umkrystallisiren steigt dagegen der Schmelzpunkt und bleibt bei 102—103° constant.

Wir glaubten auf Grund dieser Resultate trotz der gegentheiligen Angaben von Doebner beide Verbindungen für verschiedene halten zu dürfen und um so mehr unsere Ansicht über die Constitution des grünen Farbstoffs aufrechthalten zu müssen.

Eine neue Bestätigung derselben hat sich aus weiteren Versuchen über die Bildungsweise und Constitution des Methylvioletts ergeben.

Auf synthetischem Wege ist es uns nämlich gelungen, ein sechsfach methylirtes Triamidotriphenylmethan zu gewinnen, welches durch Oxydation ebenfalls unter Abspaltung von Ameisenaldehyd glatt in Methylviolett übergeführt werden kann.

Die farblose Methylbase entsteht bei der Einwirkung von Chloral und Chlorzink auf Dimethylanilin [2]). Bei derselben Reaction hat der Eine [3]) von uns vor Kurzem die Bildung einer Base vom Schmelzpunkt 188—190° beobachtet, welche das normale Condensationsprodukt von der Formel

---

[1]) Liebig's Annalen 194, 296.

[2]) Hr. Dr. H. Hasenkamp in Elberfeld machte uns die freundliche, private Mittheilung, dass er bei der für technische Zwecke unternommenen Wiederholung der Versuche von O. Fischer über die Einwirkung von Chloral auf Dimethylanilin diese Bildung des Methylvioletts ebenfalls beobachtet habe.

[3]) Diese Berichte XI, 951.

$$\begin{array}{l} C \equiv [C_6H_4N(CH_3)_2]_3 \\ | \\ CH \cdots [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \end{array} + H_2O$$

zu sein scheint und bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff liefert. Dieses Produkt bildet sich mit Vorliebe, wenn man ein Gemenge von Chloral und überschüssigem Dimethylanilin in der Kälte allmählich mit Chlorzink versetzt.

Ganz anders gestaltet sich der Process, wenn man geringere Mengen von Dimethylanilin, am besten 3 Mol. auf 1 Mol. Chloral (oder Chloralhydrat) in Anwendung bringt und bei höherer Temperatur arbeitet.

Es findet alsdann eine Spaltung des Chlorals, wahrscheinlich analog seiner Zersetzung durch Alkalien in Chloroform und Ameisensäure statt. Durch eines dieser Zersetzungsprodukte werden in der zweiten Phase der Reaction drei Moleküle Dimethylanilin zu einer Triphenylmethangruppe verbunden.

Am glattesten verläuft der Vorgang bei folgendem Verfahren. Ein Gemenge von 10 Th. Dimethylanilin und 4 Th. Chloral wird auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 2 Th. festen Chlorzinks versetzt; die Flüssigkeit färbt sich unter lebhafter Gasentwicklung gelbgrün und nimmt beim Erkalten eine teigartige Consistenz an. Dieselbe wird zur Entfernung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst, die Basen durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der durch Behandeln mit Wasserdämpfen vom überschüssigen Dimethylanilin befreit wird. Die in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse ist ein wechselndes Gemenge der beiden vorher erwähnten Basen und verschiedener, harzartiger Substanzen. Zur Isolirung des Hexamethyltriamidotriphenylmethans kocht man das Produkt wiederholt mit absolutem Alkohol aus, wobei die Base in ziemlich reinem Zustande als weisses, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung wird die Verbindung in Benzol gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroïn abgeschieden. Man erhält so farblose kleine Prismen vom Schmelzpunkte 250°. Die Analyse eines bei 140° getrockneten Präparats gab die für die Formel $C_{25}H_{31}N_3$ berechneten Zahlen:

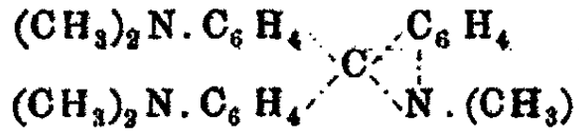
	Gefunden	Berechnet
C	80.20	80.4
H	8.3	8.3
N	11.0	11.2.

Dass die Base in der That ein Triphenylmethanabkömmling von obiger Formel ist, geht deutlich aus ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel hervor. Versetzt man die kalte Lösung derselben in sehr verdünnter Schwefelsäure mit krystallisirtem Braunstein, so entsteht

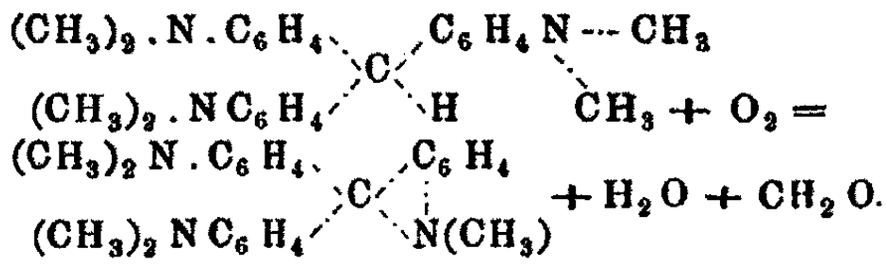
quantitativ reines Methylviolett; gleichzeitig macht sich der Geruch nach Ameisenaldehyd bemerkbar. Letzterer wurde durch Destillation der vom Braunstein abfiltrirten Lösung und durch Behandlung des Destillats mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure in den krystallisirten Methylsulfaldehyd (Schmelzp. gef. 215°) übergeführt.

Die Menge des Aldehyds ist so bedeutend, dass man seine Entstehung unmöglich einer secundären Reaction zuschreiben kann. Dieselbe entspricht nach einer ungefähren Schätzung ziemlich derjenigen Menge, welche bei Abspaltung von einer Methylgruppe aus dem Hexamethyltriamidotriphenylmethan entstehen müsste.

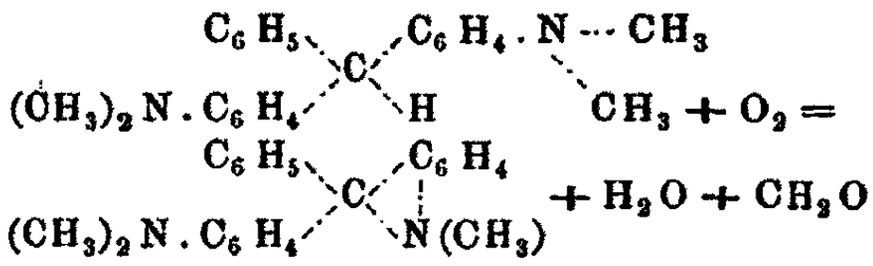
Da das Methylviolett nun aus früher erörterten Gründen als ein Pentamethylderivat des Pararosanilins von der Formel



betrachtet werden muss, so erklärt sich die oben erwähnte neue Bildung desselben einfach durch die Gleichung



Vergleicht man ferner diesen Vorgang mit der Bildung des Malachitgrüns aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan, so wird man bei der vollständigen Analogie beider Processe kaum daran zweifeln können, dass die letztere Reaction ebenfalls nach dem entsprechenden Schema



verläuft.

Bei der Reduction des Malachitgrüns müsste demnach ein Trimethyldiamidotriphenylmethan entstehen. Die von Doebner und von uns ausgeführten Analysen der im reinen Zustande bei 102—103° schmelzenden Base stehen mit dieser Formel eben so gut wie mit der kohlenstoffreicheren $C_{23}H_{26}N_2$ in Uebereinstimmung.

Ebenso wird das Reductionsproduct des Methylvioletts nur fünf Methylgruppen enthalten können, und es scheint in der That, dass der von Hrn. A. W. Hofmann [1]) bereits dargestellte Körper, soweit

[1]) Diese Berichte VI, 361.

sich aus der kurzen Beschreibung ersehen lässt, verschieden von dem oben erwähnten Hexamethylparaleukanilin ist. Wir beabsichtigen, beide Verbindungen noch direkt mit einander zu vergleichen.

Die vorliegende Bildungsweise des Methylvioletts scheint uns ein wesentlicher Beitrag für die Aufklärung der complicirten Reaction zu sein, durch welche derselbe Farbstoff aus dem Dimethylanilin entsteht. Wir haben nämlich früher [1]) die Ansicht geäussert, dass bei diesem Oxydationsprocess zunächst aus einem Theile des Dimethylanilins die Methylgruppen losgelöst werden und nach vorhergegangener Oxydation vielleicht zu Ameisenaldehyd oder Ameisensäure mit drei weiteren Molekülen Dimethylanilin nach Art der Baeyer'schen Synthesen zu Hexamethyltriamidotriphenylmethan zusammentreten. Letzteres sollte dann bei fortgesetzter Oxydation unter nachmaliger Abspaltung einer Methylgruppe in den violetten Farbstoff umgewandelt werden.

Durch die Resultate der vorliegenden Untersuchung hat diese Interpretation sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es erübrigte nur noch, die Loslösung von Methylgruppen direkt aus dem Dimethylanilin experimentell nachzuweisen. Dies gelingt mit der grössten Leichtigkeit bei der Oxydation der Base mit Braunstein und Schwefelsäure, wobei sofort beträchtliche Mengen Ameisenaldehyds gebildet werden.

Versetzt man eine Lösung von Dimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure mit Braunstein, so findet schon bei einer Temperatur von 30—40° die Bildung violetter Farbstoffe statt, und bei der Destillation der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit erhält man eine verdünnte Lösung von Ameisenaldehyd. Die Menge des letzteren ist begreiflicherweise ziemlich gering, da wohl der grösste Theil sofort zur Bildung von Condensationsprodukten verbraucht wird.

---

554. A. Bantlin: Ueber Metanitrophenol und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 18. November.)

Im Jahre 1874 wurde das Metanitrophenol von Fittig und mir zuerst dargestellt [2]). Nach längerer Unterbrechung habe ich dessen eingehende Untersuchung wieder aufgenommen und bin zu Resultaten gelangt, die ohne den Abschluss der Arbeit abzuwarten, heute schon interessant genug sind, um in Nachstehendem veröffentlicht zu werden.

---

[1]) Diese Ber. XI, 1081 und Liebigs's Annalen 194, 295.

[2]) Diese Berichte VII, 179.

Darstellung des Metanitrophenols.

Man löst Metanitroanilin in so viel verdünnter Schwefelsäure, dass beim Abkühlen ein dicker Krystallbrei von schwefelsaurem Salz entsteht; hiezu wird unter guter Abkühlung und stetem Umschütteln eine concentr. Lösung von salpetrigsaurem Kali bis zur völlig klaren Lösung zugesetzt, und die gebildete Diazoverbindung durch Kochen mit viel verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Auf 10 g Nitroanilin wurden 1½ Liter Schwefelsäure (1 : 10) genommen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung filtrirt man die gelbe Lösung des Nitrophenols von wenig dunklem Harze ab und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt nach dem Abdestilliren ein röthliches Oel, aus welchem sich beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator harte, gelbe Krystalle von Metanitrophenol abscheiden. Die Mutterlauge gibt weitere, unreinere Krystallisationen, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder conc. Salzsäure leicht rein erhalten werden. Die Ausbeute an Nitrophenol ist unter diesen Bedingungen eine sehr gute. Aus 500 g Nitroanilin erhielt ich ca. 350 g reines Nitrophenol, also 70 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Metanitrophenol ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und verdünnten Säuren leichter löslich. Es krystallisirt aus Aether in schönen, dicken, schwefelgelben Krystallen, aus Schwefelkohlenstoff federartig, aus heiss concentrirten, wässrigen Lösungen fällt es als hellgelbes Oel aus, das erst bei ca. 60° erstarrt, beim Verdunsten einer kalten, wässrigen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln. Es schmilzt bei 96°. Unter gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht, bei 70 mm Vacuum aber unzersetzt destilliren und siedet dann bei einer Temperatur von 194°. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Aus kohlensauren Salzen treibt es die Kohlensäure aus und bildet schöne Salze.

Das Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in orangefarbigen, platten Nadeln, giebt sein Krystallwasser bei 100° vollständig ab und wird dabei dunkelroth.

Das Silbersalz fällt aus conc. Lösungen des Kaliumsalzes auf Zusatz von salpetersaurem Silber als braunrother Niederschlag aus, der sich beim Kochen zersetzt.

Metanitroanisol.

Bisher wurden zur Darstellung der Nitroanisole die Silbersalze mit Jodmethyl behandelt. Ich habe gefunden, dass sich die Anisole ebensoleicht aus den Kaliumsalzen darstellen lassen, indem man die Lösungen der Kalisalze in Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler kocht. Nach beendigter Reaction wird Alkohol und Jodmethyl abdestillirt, das Anisol mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Es ist direkt rein.

Auf diese Art dargestelltes Metanitroanisol krystallisirt aus Alkohol in farblosen, platten Nadeln, die bei 38° schmelzen. Es siedet unzersetzt bei 254°. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig, in Wasser ist es unlöslich.

Analyse: 0.3600 Nitroanisol gaben mit Kupferoxyd unter Vorlage metallischen Kupfers verbrannt $H_2O = 0.1560$, $CO_2 = 0.7255$ oder

		$C_6H_4 . NO_2 . O . CH_3$ verlangt:
H	4.80 pCt.	4.58 pCt.
C	54.90 -	54.90 - .

Metanitrophenetol.

Dargestellt wie das Anisol, gleicht demselben vollständig. Schmelzp. 34°. Es siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 264°, im Vacuum von 70 mm Druck bei 169°.

Metaamidophenol.

Nitrophenol wird unter stürmischer Reaction durch Zinn und Salzsäure zu Amidophenol reducirt. Nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrome krystallisirt das salzsaure Salz des Amidophenols in harten, farblosen Körnern, die in Wasser sehr leicht löslich sind und aus der conc. Lösung durch Salzsäure nicht ausgeschieden werden. In trockenem Zustande kann es unzersetzt aufbewahrt werden, die wässrige Lösung dagegen bräunt und zersetzt sich rasch. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit konnte das freie Amidophenol nicht dargestellt werden.

Ueberführung des Metaamidophenols in Resorcin.

Versetzt man die Lösung des schwefelsauren Amidophenols in verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigsaurem Kali und kocht die entstandene Diazoverbindung, so entweicht Stickstoff, und Aether entzieht der erkalteten Flüssigkeit reichliche Mengen eines Oeles, das nach kurzem Verweilen im Exsiccator zu Krystallen erstarrt, die alle Eigenschaften des Resorcins besitzen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol zeigten dieselben den Schmelzpunkt 110° und gaben die Fluorescëin- und Eisenreaction des Resorcins. Es ist hiermit das Metadinitrobenzol durch glatte Reactionen in Resorcin übergeführt.

Styphninsäure aus Nitrophenol.

Wird Nitrophenol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht, so scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit gelbe Krystalle von Styphninsäure aus. Diese Reaction verläuft quantitativ und dürfte sich zur Darstellung der Styphninsäure empfehlen. Die aus Alkohol durch langsames Verdunsten erhaltenen, grossen, hexagonalen Krystalle

sind nach Bestimmungen des Hrn. Howe identisch mit den von Schreder [1]) gemessenen.

Die Analyse der freien Säure ergab:

I) 0.3369 Säure gaben H_2O = 0.0415, CO_2 = 0.3630
II) 0.2470 - - - = 0.0337, - = 0.2636.

	I	II	Berechn. f. $C_6H.(NO_2)_3.(OH)_2$
H	1.37 pCt.	1.52 pCt.	1.22 pCt.
C	29.38 -	29.11 -	29.39 -

Die Analysen der Salze lieferten gleichfalls gut stimmende Resultate.

Dinitrophenole aus Metanitrophenol.

In einer früheren Abhandlung [2]) beschrieb ich zwei neue Dinitrophenole, γ und δ, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt wurden. Bei dem Aufsuchen einer bequemeren Trennungsmethode für grössere Mengen Substanz habe ich zugleich noch ein weiteres (ε) Dinitrophenol neben γ und δ aufgefunden.

Alle drei Dinitrophenole bilden sich aus Nitrophenol beim directen Nitriren; ihre Darstellung und Trennung geschieht folgendermaassen:

Nitrophenol wird in Portionen von 20 g in hohen Bechergläsern, die man mit Uhrgläsern bedeckt, mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. übergossen, und die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Es entwickeln sich bald Massen rother Dämpfe, und die Flüssigkeit kommt in lebhaftes Aufkochen. Nach dem Erkalten wird die untere der entstandenen zwei Schichten mit kaltem Wasser gewaschen; das Gemenge der drei Dinitrophenole bildet so ein zähflüssiges, gelbes Oel, das auch bei 0° nicht vollständig erstarrt; man löst es in viel kochendem Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt. Die Bariumsalze werden nun durch fractionirte Krystallisation getrennt, wobei zuerst γ und ε in rothen Krusten krystallisiren; das δ-Salz ist ausserordentlich leicht löslich und bleibt in den letzten Mutterlaugen zusammen mit einem noch nicht näher untersuchten Doppelsalz (?), welches beim Zersetzen mit Säuren δ-Dinitrophenol gibt, dabei aber salpetrige Säure entwickelt. γ und ε werden durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das γ-Salz viel leichter löslich ist, von einander getrennt, oder es werden die freien Verbindungen im Dampfstrom destillirt, wobei γ überdestillirt, ε zurückbleibt. Ich bin eben damit beschäftigt, grössere Mengen dieser Verbindungen darzustellen, und werde eine genaue Beschreibung der Versuche mit den sich ergebenden, praktischen Abänderungen bald folgen lassen.

---

[1]) Annalen 158, 247.
[2]) Diese Berichte VIII, 21.

γ-Dinitrophenol.

Das rohe Bariumsalz, welches man immer in gelben, harten Krusten erhält, geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in ein schön krystallisirendes Salz mit 3 Mol. Krystallwasser über, aus welchem Salzsäure das freie Dinitrophenol in hellgelben Nädelchen abscheidet.

γ-Dinitrophenol ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem, sowie in Aether, leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und krystallisirt in der Kühlröhre in gelben Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt es in dicken, verästelten Nadeln. Es schmilzt bei 104°. Im Schmelzröhrchen bildet sich schon vor dem Schmelzen der Substanz ein rother Anflug.

Die Analyse ergab:

0.2215 g Dinitrophenol lieferten H_2O = 0.0501, CO_2 = 0.3170;

		$C_6H_3(NO_2)_2OH$ verlangt
H	2.51 pCt.	2.18 pCt.
C	39.03 -	39.13 - .

Das Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in dicken, hellrothen Nadeln und wird beim Trocknen scharlachroth.

Analyse: 0.2449 Kaliumsalz hatten bei 100° getrocknet 0.0415 H_2O verloren und gaben 0.0954 K_2SO_4.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_3(NO_2)_2OK+2H_2O$
K	17.5 pCt.	17.6 pCt.
H_2O	16.6 -	16.2 - .

Bariumsalze.

I. Mit 3 Mol. Krystallwasser in aus dünnen, braunen Nädelchen bestehenden Warzen mit schönem Sammtglanze.

Analyse: Trockenes Bariumsalz = 0.4807, gef. H_2O = 0.0524, $BaSO_4$ = 0.2224.

	Gefunden	Ber. f. $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba+3H_2O$
Ba	27.20 pCt.	27.24 pCt.
H_2O	10.90 -	10.74 - .

II. Mit 2 Mol. Krystallwasser. In hellrothen, schwerer löslichen, faserigen Krystallen, die trocken rothbraun sind.

Analyse: Trockenes Bariumsalz = 0.3086, H_2O = 0.0228, $BaSO_4$ = 0.1422.

	Gefunden	Ber. f. $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba+2H_2O$
Ba	27.09 pCt.	27.24 pCt.
H_2O	7.39 -	7.16 - .

δ-Dinitrophenol.

Krystallisirt in reinem Zustande aus Wasser in farblosen, langen, seideglänzenden Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Es hat sehr grosse Neigung unter Wasser flüssig

zu bleiben und schmilzt unter Wasser schon bei 50—60°. Trocken schmilzt es bei 134° [1]) und zeigen die Schmelzröhrchen dabei einen grünen Anflug (siehe γ). In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

Das Kaliumsalz krystallisirt aus Wasser in rothen, sehr leicht löslichen Nadeln.

Das Bariumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in rothbraunen Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Trockenes Bariumsalz = 0.5266, H_2O = 0.0952, $BaSO_4$ = 0.2422.

Gefunden Ba = 27.04 pCt., H_2O = 18.08 " . Berechnet wie bei γ.

ε-Dinitrophenol.

Krystallisirt aus Alkohol in dicken, gelben Krystallen, aus Wasser in gelben, schwer löslichen Nädelchen.

Sein Schmelzpunkt ist 144°. Die Schmelzröhrchen zeigen wie bei γ einen rothen Anflug.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol schwerer löslich, als γ und δ und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln, die beim Trocknen dunkelroth werden.

Analyse: Trockenes Kaliumsalz = 0.2861, H_2O = 0.0470, $2KCl + PtCl_4$ = 0.3153.

Gefunden K = 17.57 pCt., H_2O = 16.43 " . Berechnet wie das γ-Kaliumsalz.

Das Bariumsalz ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als γ und δ und krystallisirt in prachtvollen, braunen Nadeln mit schönem Sammtglanze ohne Krystallwasser.

Alle drei Dinitrophenole sind starke Säuren, die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus kohlensauren Salzen austreiben. Die Methyläther derselben entstehen, wenn die Kaliumsalze mit Jodmethyl und Alkohol kurze Zeit in Röhren auf 100° erwärmt werden. Diese Dinitroanisole entstehen auch beim Eintragen von Metanitroanisol in rauchende Salpetersäure. Durch fractionirtes Krystallisiren aus Eisessig konnte aus dem Produkt die am schwersten lösliche ε-Verbindung rein erhalten werden. Eine Trennung aller drei war indess nicht möglich [2]).

---

[1]) In oben citirter Abhandlung ist der Schmelzpunkt fälschlich einige Grade höher angegeben.

[2]) Ein Versuch, die Dinitroanisole durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum zu trennen, gab gleichfalls kein Resultat. Der Siedepunkt des Gemenges stieg unter 70 mm Druck langsam von 240° auf 250°.

γ-Dinitroanisol.

Dargestellt aus γ-Kaliumsalz mit Jodmethyl. Krystallisirt aus Alkohol in flachen, hellgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen. Es siedet unzersetzt über 360° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

δ-Dinitroanisol.

Dargestellt wie γ, krystallisirt in feinen, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 70°. Mit Wasserdämpfen ist es weniger leicht flüchtig, als die γ-Verbindung.

ε-Dinitroanisol.

Ist farblos und krystallisirt aus Alkohol in dicken Tafeln. Es schmilzt bei 118°.

Styphninsäure aus den Dinitrophenolen.

γ-, δ- und ε-Dinitrophenol geben, mit conc. Salpetersäure längere Zeit gekocht, Styphninsäure. Bei allen 3 Versuchen schied sich die Styphninsäure in langen Nadeln ab, die bei 175° schmolzen.

Um die Stellung der Nitrogruppen im Benzolkern zu ermitteln, wurden die 3 Dinitroanisole einzeln mit Ammoniak in Röhren erhitzt. Aus α- und β- Dinitroanisol erhielt Salkowski auf diese Weise 2 Dinitroaniline, die, mit salpetrigsaurem Alkohol behandelt, Metadinitrobenzol lieferten und damit Aufschluss über die Constitution der ursprünglichen Verbindung gaben. In einem Falle, bei γ, verläuft die Reaction in derselben Weise, δ und ε dagegen verhalten sich anders. Laubenheimer hat in einer Abhandlung (Diese Berichte IX, 1826) nachgewiesen, dass die Orthodinitroverbindungen beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Nitrogruppe gegen Ammoiak austauschen, und diese Reaction geht nun auch bei den beiden (δ u. ε) Dinitrophenolen vor sich. Der Versuch hat ergeben, dass die δ-Verbindung wirklich eine Orthodinitroverbindung ist, für die ε-Verbindung ist dies sehr wahrscheinlich, und bin ich damit beschäftigt, dasselbe experimentell nachzuweisen.

γ-Dinitroanisol und alkoholisches Ammoniak.

γ-Anisol wurde in Röhren mit alkohol. Ammoniak 6 Stunden lang auf 110° erwärmt. Es zeigte sich, dass die gewünschte Reaction bei dieser Temperatur noch nicht eingetreten war; wässriges Ammoniak gab bei keiner Temperatur günstige Resultate. Wurde aber mit alkohol. Ammoniak längere Zeit auf 170° erhitzt, so trat Reaction ein. Der Röhreninhalt hatte sich geschwärzt, und aus dem Filtrat von ausgeschiedenen, kohligen Massen konnte eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung in kleiner Menge erhalten werden, die beim Erwärmen mit salpetrigsaurem Alkohol Stickstoff entwickelte

und Metadinitrobenzol lieferte. Diese Versuche werde ich demnächst mit grösseren Mengen Substanz wiederholen und durch Analysen bestätigen.

δ-Dinitroanisol und alkoholisches Ammoniak.

Bei 10 stündigem Erhitzen der δ-Verbindung mit alkoholisch. Ammoniak auf 190° geht eine glatte Reaction vor sich. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, und nach Verjagen des Ammoniaks krystallisirt eine neue Verbindung in braunen Nadeln, die bei 129° schmilzt und unzersetzt in hellgelben Blättchen sublimirt. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0.2058 Substanz gaben H_2O = 0.0976, CO_2 = 0.3809.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_3.NO_2.NH_2.O.CH_3$
H	5.27 pCt.	4.76 pCt.
C	50.48 -	50.00 - .

Sie ist also ein Nitroanisidin. Durch Abspalten der Amidgruppe musste dieses eines der bekannten drei Nitroanisole geben. Beim Behandeln mit salpetrigsaurem Alkohol entstand eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Substanz, die in gelben Nadeln krystallisirte und den Schmelzpunkt des Paranitroanisols, nämlich 52° zeigte. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist in den Lehrbüchern zu niedrig angegeben; aus Paranitrophenolkalium und Jodmethyl dargestellt schmilzt sie bei 52° und siedet unzersetzt bei 274°.

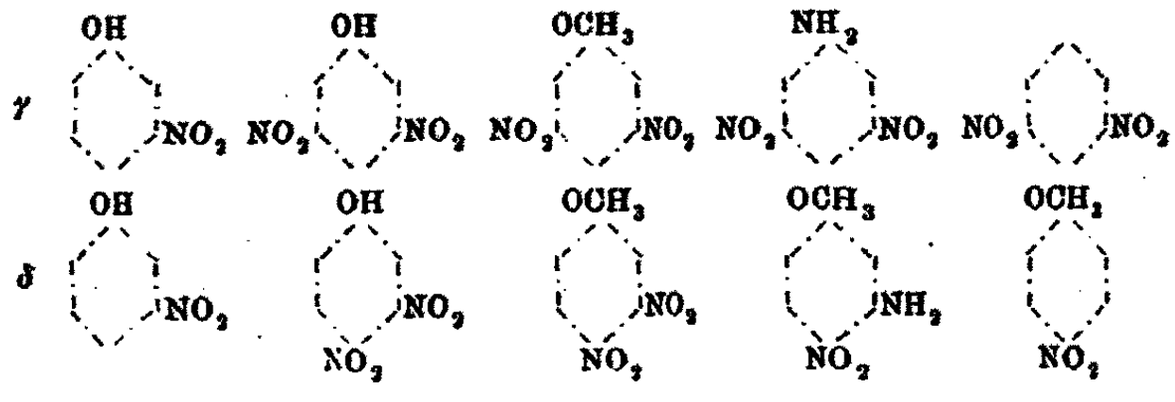
ε-Dinitroanisol und alkoholisches Ammoniak.

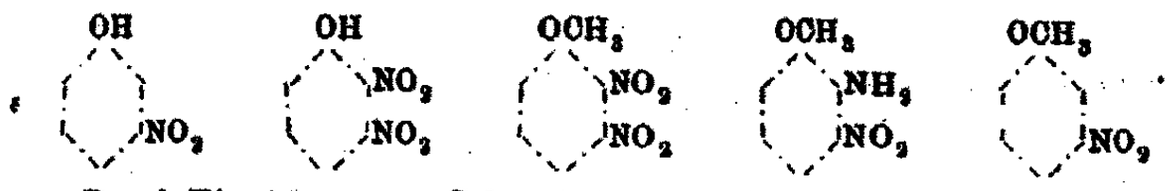
Die Reaction verläuft vollständig wie bei δ. Das entstandene ε-Nitroanisidin krystallisirt in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 76°. Seine Analyse gab folgende Zahlen:

Substanz: 0.2633. H_2O = 0.1253, CO_2 = 0.4844.

Gefunden	H	5.29 pCt.	Berechnet wie bei δ.
	C	50.17 -	

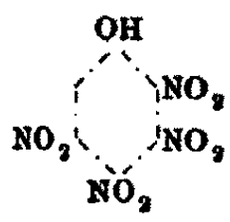
Mit salpetrigsaurem Alkohol entsteht aus dem Körper Metanitroanisol, und giebt diese Reaction somit über die Constitution des ε-Dinitrophenols keinen Aufschluss; nimmt man aber an, dass es nur die Orthodinitroverbindungen sind, die obige Reaction geben, so folgt für die drei Dinitrophenole die in nachstehendem Schema gezeichnete Constitution:



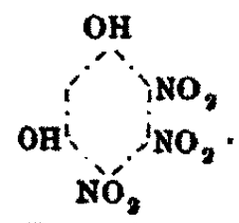


Durch Einwirkung von Salpetersäure von bestimmter Concentration hoffe ich aus den drei Dinitrophenolen drei isomere Pikrinsäuren zu erhalten.

Der Bildung der Styphninsäure aus Metanitrophenol muss nach obigen Versuchen nothwendig die eines Tetranitrophenols vorhergehen, weil die Styphninsäure aus den drei Dinitrophenolen entsteht. Ob es möglich sein wird, dasselbe darzustellen, wird der Versuch zeigen. Die Constitution der Styphninsäure ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den angeführten Versuchen. Sie entsteht aus dem Tetranitrophenol:



durch Austausch einer Nitrogruppe gegen Hydroxyl. Dieses zweite Hydroxyl muss zum ersten in der Metastellung stehen, weil die Styphninsäure zugleich Trinitroresorcin ist, und würde ihre Constitution demnach ausgedrückt durch das Schema:



Die zweite nach diesen Betrachtungen gleichfalls noch mögliche Formel halte ich aus verschiedenen Gründen für sehr unwahrscheinlich. Jedenfalls werden die oben angedeuteten Versuche Aufschluss über die noch schwebenden Fragen geben, und hoffe ich in Bälde weiteres berichten zu können.

Strassburg, den 14. November 1878.

---

555. Hans Jahn: Notiz über einige griechische Gerbmaterialien.

(Eingegangen am 25. November.)

Unter den Gerbmaterialien, die sowohl in den griechischen Gerbereien benutzt, als auch in grossen Mengen in das Ausland, meist nach England und Triest expedirt werden, nehmen die Valenia den ersten Rang ein.

Die Valonia oder Valonidia, wie man sie in Griechenland nennt, sind die natürlichen Fruchtbecher einiger in Griechenland, Kleinasien

und Syrien vorkommenden Eichensorten, namentlich *Quercus aegilops* und *Valonia camata*. Die eigentlichen Fruchtbecher sind mit dicken Schuppen umgeben, und enthalten die Frucht meistens nicht mehr, wenigstens bei guter Waare. Der Gerbstoffgehalt der Valonia beträgt nach Rudolf v. Wagner 40—45 pCt., Cameron fand 1871 in der Valonia von Smyrna nur 31.6 pCt. und in der griechischen Valonia 31.12 pCt., wogegen Evans gar nur 20.47—22.92 pCt. Gerbstoff nachweisen konnte. Die von den Kelchen losgelösten Schuppen kommen unter dem Namen Onillat in den Handel und enthalten nach Rathe 43—45 pCt. Gerbstoff.

Angesichts dieser widersprechenden Angaben, so wie der Wichtigkeit der Valonia als Gerbmaterial, unternahm ich es noch während meines Aufenthaltes in Griechenland eine Untersuchung derselben durchzuführen. Wenn ich nun auch das gesteckte Ziel nicht erreicht habe, namentlich die Untersuchung über die Natur des eigenthümlichen Gerbstoffs der Valonia zu keinem Abschluss gekommen ist, so will ich doch, da ich vermuthlich auf längere Zeit an der Fortsetzung dieser Arbeit gehindert sein werde, nicht säumen, die bisher erhaltenen, analytischen Resultate mitzutheilen.

Ehe ich daran ging, die einzelnen Proben der griechischen Valonia auf ihren Gerbstoffgehalt zu untersuchen, bemühte ich mich, eine Meinung darüber zu gewinnen, wo man den eigentlichen Sitz des Gerbstoffes anzunehmen habe. Während man in Europa die Schuppen für gerbstoffreicher hält als die Kelche, fand ich in Griechenland die Ansicht allgemein vertreten, dass umgekehrt die Kelche die Hauptmenge des Gerbstoffes enthielten, während die Schuppen mehr oder weniger als Ballast zu betrachten seien. Die von mir ausgeführten Analysen haben das Irrige der letzteren Ansicht dargethan.

Sämmtliche Gerbstoffbestimmungen sind nach der Löwensteinschen Methode (Oxydation durch Permanganat) ausgeführt, von jeder Valoniasorte sind mindestens zwei, gewöhnlich vier Proben untersucht, und jede Bestimmung dreimal gemacht worden.

Zunächst untersuchte ich die Valonia aus der Maina (Lacedämonien), und zwar analysirte ich die von den Schuppen möglichst befreiten Kelche gesondert von den Schuppen. Ich fand für den Gerbstoffgehalt der Kelche (Ende 1876):

No. der Analysen	pCt. an Gerbstoff
1	22.0281
2	
3	
4	
5	
6	
7	23.021

No. der Analysen	pCt. an Gerbstoff
8	23.441
9	23.021
10	23.244
11	
12	
Mittel	22.615.

Die von den Kelchen losgetrennten Schuppen dagegen enthielten:

No. der Analysen	pCt. an Gerbstoff
1	36.866
2	
3	
4	37.44
5	
6	
7	36.40
8	
9	
10	35.73
11	
12	
Mittel	36.60;

ebenso fand ich in den Schuppen der mainotischen Valonia von 1877:

No. der Analysen	pCt. an Gerbstoff
1	33.80
2	
3	
4	32.40
5	
6	
Mittel	33.10;

während die Waare an und für sich, wie aus alsbald mitzutheilenden Bestimmungen ersichtlich ist, höchstens:

25—26 pCt. Gerbstoff

enthielt. Es geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass der Gerbstoffgehalt der Schuppen den der Kelche in der That übertrifft, ich kann daher das Resultat der Bestimmungen von Rathe nur bestätigen, wenn gleich die Mengen, die ich gefunden habe, hinter den von Rathe gefundenen um ein bedeutendes zurückbleiben.

Die griechischen Kaufleute bedienen sich als Haupterkennungsmittel der verschiedenen Qualitäten der Valonia der Farbe derselben, und meine Bestimmungen haben in der That ergeben, dass

die hell gefärbte Valonia stets mehr Gerbstoff enthält, als die dunkel gefärbte.

Man theilt ihrer Qualität nach die Valonia in Griechenland in zwei Klassen ein:

A) Die sogenannte reife Valonia, die von selbst von den Bäumen fällt, und die man von Ende Juni bis Ende Juli sammelt. Dieselbe repräsentirt die beste Qualität, und zwar macht man den Unterschied zwischen

a) Chamada: grosse Stücke, mit nach oben gekehrten Schuppen, welche die Eichel vollständig einschliessen, und

b) Chamadina: kleine Stücke, von der Grösse einer Nuss, mit meist verkrüppelten Eicheln, die gleichfalls vollständig von den Schuppen eingeschlossen sind.

B) Die sogenannte unreife Valonia, die man von den Bäumen abschlägt, und die im September und October gesammelt wird. Man unterscheidet:

a) Rabdista (von ῥάβδος, Stab): der Kelch ist frei, die Schuppen nach oben gekehrt.

b) Chondra (von χονδρὸς, grob): der Kelch ist gleichfalls frei, die Schuppen stehen entweder horizontal oder sind nach unten gekehrt.

Die Valonia der Klasse A ist meist von heller, weisser Farbe, die der Klasse B dagegen ist gewöhnlich dunkelbraun gefärbt.

Was der Preis anbelangt, so soll nach den mir zugekommenen Nachrichten ein bedeutender Unterschied zwischen diesen vier Sorten bestehen, so wurde beispielsweise in Triest im Jahre 1876 der Centner (56 Kilo)

Chamada Chamadina	mit 16—18	Gulden
Rabdista mit 12—14		
Chondra mit 9—10		

bezahlt. Doch müssen diese Preisunterschiede durch praktische Beweggründe bedingt sein, ich habe keinen so namhaften Unterschied im Gerbstoffgehalt nachweisen können.

Ich führe nunmehr meine Gerbstoffbestimmungen an, nach dem ich noch bemerkt habe, dass jede Angabe das Mittel von 12 ziemlich gut unter einander übereinstimmenden Bestimmungen ist.

Valonia aus der Maina (Ernte 1876).

Die Chamada und Chamadina war sehr weiss, und die ganze Waare machte den Eindruck einer sehr guten Qualität:

Chamada . . .	33.482 pCt.	Gerbstoff.
Chamadina . . .	35.450 -	
Rabdista	30.08 -	
Chondra	27.0276 -	

Ernte 1877.

Die Valonia, die durch den Regen gelitten hatte, war von dunkler Farbe, so dass eine Scheidung der einzelnen Farben schwierig war.

Chamada . . .	24.51 pCt.	Gerbstoff.
Chamadina . . .	25.10 -	
Chondra . . .	22.26 -	

Valonia aus Chea (Ernte 1877).

Die mir vorliegende Probe bestand meist aus Chondra, nur mit Mühe liessen sich einige Stücke Chamadina und Rabdista ausscheiden.

Chamadina . . .	25.247 pCt.	Gerbstoff.
Chondra	12.347 -	
Rabdista	18.226 -	

Valonia aus Antakos (Ernte 1877).

Die mir vorliegende Probe bestand aus grossen, dunkel gefärbten Stücken, die meist Chondra waren.

Rabdista . . .	19.832 pCt.	Gerbstoff.
Chondra . . .	18.083 -	

Valonia aus Achaïa (Ernte 1877).

Auch diese Valonia hatte eine dunkle Farbe, und die mir vorliegende Probe bestand zum grössten Theil aus Chondra. Bei einiger Aufmerksamkeit konnte man einige Stücke von Chamada und Chamadina auslesen, deren Menge aber eine zu kleine war, um für die mercantile Werthbestimmung von Belang sein zu können.

Chamada	26.986 pCt.	Gerbstoff.
Chamadina . . .	28.525 -	
Chondra	19.138 -	

Es kommt im Handel, ausser den so eben angeführten, noch eine aus Triphylia stammende Sorte vor; trotz vielfacher Bemühungen war es nicht möglich, mir eine Probe derselben zu verschaffen.

Es ist jüngst im Peloponnes eine gerbstoffhaltige Substanz aufgefunden worden, von der mir eine Probe, unter der Bezeichnung Knoppern zukam.

Die von mir ausgeführte, qualitative Untersuchung hat in der That Tannin in derselben nachgewiesen. Um das Tannin abzuscheiden, verfuhr ich nach der bekannten Extractionsmethode mittelst Alkohol und Aether und reinigte das rohe Produkt durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Aether. Die schliesslich erhaltene, gelbgefärbte Lösung wurde im luftleeren Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

Es hinterblieb eine amorphe, leicht zerreibliche Substanz. Die wässrige Lösung derselben:

1) fällte Eiweiss- und Leimlösung,

2) gab mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung,

3) wurde durch Schwefelsäure gefällt, es schied sich ein weisser, flockiger Niederschlg ab.

4) reducirte Fehling'sche Lösung beim Kochen.

Ich digerirte die Substanz im zugeschmolzenen Rohre während eines Tages mit verdünnter Schwefelsäure bei 100°; es hatten sich in den Röhren feine Krystallnadeln abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 183°—184° C. hatten, mithin aus Gallussäure bestanden.

Nach allen diesen Reactionen konnte man die Substanz füglich als Tannin ansprechen. Was die Mengen desselben betrifft, so fand ich im Mittel von 4 Bestimmungen:

22.41 pCt.

Die Substanz steht qualitativ den Knoppern nahe, in denen Jul. Loewe[1]) Tannin nachgewiesen hat, während sie quantitativ davon abweicht. Dieses Gerbmaterial ist noch kein Handelsprodukt, könnte aber, falls man es in genügender Menge fände, eine ziemliche Wichtigkeit bekommen.

Von den griechischen Galläpfeln, die in bedeutender Menge, namentlich im Peloponnes gesammelt werden, habe ich eine Probe, die mir durch die Güte einiger Landsleute aus Kalamata zukam, untersucht. Dieselbe enthält im Mittel von 9 Bestimmungen:

47.6 pCt. Tannin.

Was endlich die gerbstoffhaltigen Baumrinden anbelangt, so werden in den griechischen Gerbereien namentlich Fichtenrinden verwendet. Ich erhielt aus Syra zwei Proben, von denen die eine aus Kleinasien, die zweite aus Kreta stammte, und zwar enthielt im Mittel von 12 Bestimmungen die Rinde aus

Kreta	9.818 pCt.	Gerbstoff.
Kleinasien . . .	17.285 -	

Wien, November 1878.

---

556. Fr. Kessel: Ueber das Wachs von Ficus gummiflua.

(Eingegangen am 18. November.)

Das Wachs (vielleicht der getrocknete Milchsaft) von *Ficus gummiflua* wird von den Eingeborenen einiger Distrikte Javas, woselbst die Pflanze einheimisch ist, als Beleuchtungsmaterial verwendet. Durch Hrn. de Vry wurden mir einige Stücke dieses Wachses, behufs Untersuchung auf seine Bestandtheile, zur Hand gestellt.

Dasselbe stellt eine spröde, schalige Masse von nahezu chocoladenbrauner Farbe vor. In der Wärme erweicht es, wird klebrig und lässt sich zu langen Bändern ausziehen. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 60 und 70° (leider ist mir die den wahren Schmelzpunkt betreffende Notiz verloren gegangen). Kochendes Wasser zieht

[1]) Polytechnisches Centralblatt 1875, S. 980.

aus dem Wachse eine bedeutende Menge eines braunen Farbstoffes aus, der aus seiner Lösung durch Bleiessig vollständig gefällt wird. Das Wachs selbst wird bei dieser Behandlung fast weiss.

Wird das Wachs mit Alkohol gekocht, so gehen anfänglich bedeutende Mengen in Lösung, die sich beim Abkühlen der Lösung als weisse, blumenkohlartige Massen ausscheiden. Die durch die folgenden Behandlungen mit Alkohol in Lösung gehenden Mengen vermindern sich stets mit der Zahl der Auszüge, bis schliesslich fast gar nichts mehr aus dem noch über $\frac{2}{3}$ der Rohmasse betragenden Reste aufgenommen wird.

Ebenso, wie die Rohmasse, verhalten sich die aus den alkoholischen Lösungen ausgeschiedenen Massen beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol; wobei der Schmelzpunkt der sich aufs Neue ausscheidenden Massen um ein geringes zunimmt.

Beim Behandeln mit kaltem Aether zeigte sich bald, dass das Wachs aus zwei Theilen bestand, einem schwerer und einem leichter löslichen. Die Isolirung beider habe ich in der Weise ausgeführt, dass ich das vom Farbstoffe befreite Wachs in Aether löste und durch Zufügung von Alkohol bis zum bleibenden Niederschlage den grössten Theil des Schwerlöslichen niederschlug; aus dem Filtrat wurde durch Verdunsten des Alkohols und Aethers ein Gemenge von Schwer- und Leichtlöslichem, mit vorwiegendem Gehalte an letzterem, erhalten. Nachdem diese Operation, mit jedesmaliger Beseitigung der Zwischenfractionen von beiden, aufs neue in Aether gelösten Theilen sehr oft wiederholt war, wurde zur fractionirten Krystallisation der beiden Körper aus kaltem Aether geschritten. Diese langwierige Operation wurde so lange fortgesetzt, bis unter sich stimmende, analytische Resultate erlangt waren, und die Schmelzpunkte für beide Körper constant blieben.

Der in Aether schwerlösliche Körper, der ungefähr $\frac{1}{10}$ des Rohwachses ausmacht, ist in reinem Zustande in kaltem Aether und Alkohol sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Alkohol verhält er sich wie das Rohwachs (der sogleich zu beschreibende, leicht lösliche Theil zeigte gegen warmen Alkohol auch dasselbe Verhalten). In warmem Aether löst er sich leicht; beim Abkühlen erstarrt eine solche Lösung zu einem Krystallbrei. Sein Schmelzpunkt liegt bei 62°, und die Verbrennung ergab:

C	81.64,	81.94
H	14.40,	14.23.

Hieraus berechnet sich die einfachste Zusammensetzung des Körpers zu $C_{27}H_{56}O$ (verlangt C = 81.82pCt., H = 14.14pCt., O = 4,04pCt.).

Mit Phosphorpentachlorid behandelt liefert der Körper unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid ein

Chlorür, welches sich mit Wasser nicht zersetzt; mit Acetylchlorid behandelt, liefert er ein bei 57° schmelzendes, undeutlich krystallinisches Acetat. — Dasselbe konnte leider bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten werden. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass der Körper die Hydroxylgruppe enthält und sonach wahrscheinlich als ein Isomeres des Cerylalkohols aufzufassen ist.

Im gepressten und trocknen Zustande stellte der Körper durchscheinende Häute von krystallinischer Struktur dar.

Der leicht lösliche Körper krystallisirt aus einem Gemenge von Aether und Alkohol in kleinen, warzenförmigen Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 73°.

Bei der Verbrennung ergab er:

C 79.55, 79.60
H 13.20, 13.41,

woraus sich die einfachste Zusammensetzung des Körpers zu $C_{15}H_{30}O$ berechnet (verlangt C = 79.64 pCt., H = 13,27 pCt., O = 7,07 pCt.).

Gegen heissen Alkohol verhält er sich wie der schwerlösliche Körper und ebenso gegen Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid.

Ausser der Verschiedenheit in den Schmelzpunkten bestehen noch zwei charakteristische Unterschiede beider Körper in ihrem Verhalten, wenn sie gekaut werden, und gegenüber Acetylchlorid. In ersterem Verhalten gleichen sie den beiden Harzen Mastix und Sandarac, d. h. der leichtlösliche Körper lässt sich nach dem Kauen zu langen Bändern ausziehen, während der schwerlösliche zerbröckelt und spröde bleibt. Wenn beide Körper, behufs Darstellung ihrer Acetate mit dem 10fachen Gewicht Acetylchlorid in geschlossenen Gefässen bis zu erfolgter Lösung erwärmt, und die Lösungen dann langsam erkalten gelassen werden, so erstarrt die des schwerlöslichen zu einer strahlig krystallisirten Masse, während die Lösung des Acetats des leichtlöslichen Körpers flüssig bleibt.

Wird das vom Farbstoffe befreite Wachs der trocknen Destillation unterworfen, so geht, unter gleichzeitiger Bildung brennbarer Gase, ein Gemenge eines krystallinischen und eines ölförmigen Körpers über. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhält man den krystallinischen Körper rein. Er krystallisirt aus Petroleumäther in perlmutterglänzenden Schuppen, die denselben Schmelzpunkt wie der vorerwähnte, schwerlösliche Körper haben — 62°. — Der Körper siedet fast unzersetzt bei 345 — 354°.

Bei der Analyse ergab er:

C 71.60, 71.87
H 12.21, 12.50.

Ein Körper der Zusammensetzung $x(C_6H_{12}O)$ verlangt 72 pCt. C, 12 pCt. H und 16 pCt. O.

Das krystallinische Acetat des Körpers, das ich bisjetzt ebenfalls noch nicht im ganz reinen Zustande erhalten konnte, schmilzt, wie das des schwerlöslichen, bei 57°.

Er nimmt, in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom zusammengebracht, nichts von letzterem auf.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert er eine Säure, die aus Alkohol in Warzen krystallisirte, bei 62° schmolz, und deren Barytsalz 15,9 pCt. Barium enthielt.

(Es sei nebenbei bemerkt, dass ein Barytsalz der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{24}H_{47}O_2\\C_{24}H_{47}O_2\end{matrix}\right\}Ba$$

15.72 pCt. Barium enthält.)

Da ich verhindert bin, diese Arbeit weiter fortzusetzen, habe ich mich entschlossen, meine Resultate, unvollkommen wie sie sind, zu veröffentlichen, um Denjenigen, die sich später mit der Untersuchung des Wachses zu beschäftigen gedenken, einige Fingerzeige zu geben.

Leiden, Universitätslaboratorium.

---

557. Fr. Kessel: Ueber das Verhalten des Mono- und Dibromessigsäureäthyläthers gegen wässriges Ammoniak.

(Eingegangen am 18. November.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über gebromte Essigsäureäthyläther habe ich mich wiederholt bemüht, die als Zersetzungsprodukt derselben mit Alkohol entstehenden Aethyläther der Mono- und Dibromessigsäure, wo eine scharfe Trennung durch Destillation nicht möglich war, durch ihr Verhalten gegen wässriges Ammoniak als solche nachzuweisen.

Ich bemerke im voraus, dass mir dies nur für den Dibromessigsäureäthyläther, wenn er allein vorlag, oder wenn er den grössten Theil des Gemisches beider Aether ausmachte, vollständig gelungen ist.

Indessen ist das Verhalten der beiden Aether gegen wässriges Ammoniak ein so verschiedenes, dass es mir einer besonderen Erwähnung werth schien.

Die Amide der drei gechlorten Essigsäuren sind sämmtlich bekannt und lassen sich am einfachsten nach dem Verfahren Bischoppink's[1]) durch längeres Stehen der betreffenden Aether mit wässrigem Ammoniak darstellen.

[1]) Diese Berichte VI, 731.

Von den analogen Bromverbindungen kennt man bis jetzt nur die Di- und Tribromverbindung; das Monobromacetamid ist, meines Wissens, bis jetzt noch nicht dargestellt. Dass sich dasselbe aber ebenfalls durch Behandlung des Aethers mit wässigem Ammoniak darstellen lässt, dürfte aus dem Folgenden ersichtlich sein.

Das Dibromacetamid stellt Perkin[1]) durch Behandeln des von ihm erhaltenen Dibromessigsäureäthyläthers mit Ammoniak dar[2]). Es ist jedoch aus Perkin's Abhandlung nicht ersichtlich, ob er Ammoniak als solches oder eine Lösung desselben zur Zersetzung des Aethers verwandte.

Ich habe gefunden, dass man das Dibromacetamid am schnellsten und in fast theoretischer Menge erhält, wenn man den Aether mit seinem 6fachen Volumen 20procentigen, wässrigen Ammoniaks so lange schüttelt, bis er sich unter schwacher Wärmeentwickelung in eine weisse, feste Masse verwandelt hat.

Die Operation erfordert bei 20—30 g Aether circa 10 Minuten Zeit. Die feste Masse hat man, nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser, nur aus Alkohol umzukrystallisiren, um sofort reines, bei 154° schmelzendes Dibromacetamid zu erhalten.

Eines der so aus Dibromessigäther erhaltenen Präparate gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $CHBr_2 \cdots CONH_2$
C	11.26 pCt.	11.06 pCt.
H	1.68 -	1.38 -
N	— -	6.45 -
Br	73.56 -	73.73 -
O	— -	7.37 - .

Hat man Gemenge von Mono- und Dibromessigsäureäthyläther mit vorwiegendem Gehalte an letzterem ebenso behandelt, so erhält man ebenfalls Dibromacetamid. Demselben haften jedoch geringe Mengen eines bromärmeren Körpers (Monobromacetamid) so hartnäckig an, dass man erst nach 20—25maligem Umkrystallisiren das Präparat von richtigem Schmelzpunkt und Bromgehalt erhält.

Monobromessigsäureäthyläther wird bei derselben Behandlung unter bedeutender Wärmeentwickelung zersetzt. Die Reactionsprodukte bleiben hierbei vollständig gelöst.

Aus einer solchen Flüssigkeit konnte ich durch fractionirte Krystallisation über Schwefelsäure fast nur Bromammonium erhalten. Die letzten Mutterlaugen schienen etwas Monobromacetamid zu enthalten. Kühlt man jedoch während der Reaction das Gemenge ab und zu

---

[1]) Chem. quarterly soc. Journal XII, 1.

[2]) Ausserdem ist das Dibromacetamid von versch. Forschern noch auf anderen Wegen erhalten.

auf 0° ab, dann werden nur geringe Mengen von Bromammonium gebildet, nach deren Entfernung man einen strahligkrystallisirten Körper erhält, den man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol fast vollständig von den letzten Resten des Bromammoniums befreien kann. Der Körper schmolz bei 165° und enthielt 59.5 pCt. Br[1]); für $CH_2Br—CONH_2$ berechnen sich 57.97 pCt. Br. Das Monobromacetamid, das hier zweifelsohne in fast reinem Zustande vorlag, ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol, in Aether so gut als nicht löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt.

Auf dem Platinbleche erhitzt, giebt es Dämpfe von Bromammonium aus und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

Wird Monobromessigsäureäthyläther mit wässrigem Ammoniak im Wasserbade erwärmt, so gelingt es nicht, aus der erhaltenen Flüssigkeit das Amid zu isoliren. Man erhält statt dessen nur Bromammonium; in den Mutterlaugen lässt sich essigsaures Ammoniak nachweisen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

---

558. N. Menschutkin: Ueber die Aetherification der secundären Alkohole.

(Eingegangen am 29. November.)

Ich habe die Ehre, Berichtigungen, so wie einige Ergänzungen zu meiner Untersuchung über die Aetherification der secundären Alkohole vorzulegen. Die neuen Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten, in welche auch die richtig gefundenenen, älteren Versuche aufgenommen sind.

Bevor ich zur Besprechung der Resultate übergehe, möchte ich die Bemerkung machen, dass die neuen Versuche mit dem Isopropylmethylcarbinol, sowie mit dem Hexylmethylcarbinol zeigen, dass ihre Aetherification völlig normal verläuft. Es fällt somit der Grund eine Isomerisation dieser Alkohole anzunehmen, wie ich es früher gethan habe, weg.

Wenden wir uns zur Besprechung der Resultate, wobei, was die Bedeutung der angewandten Bezeichnungen betrifft, auf die frühere Abhandlung verwiesen werden muss.

1) Geschwindigkeit der Aetherification der secundären Alkohole. Zunächst wollen wir bei den gesättigten, secundären

---

[1]) Dass der Körper noch Spuren von Bromammonium enthalten musste, ergiebt sich ausser aus dem gefundenen Bromgehalte noch daraus, dass nicht allen Krystallen die Eigenschaft, bei 165° zu schmelzen, zukam. Manche erweichten nur theilweise bei dieser Temperatur.

	No.	Facto-ren	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	36 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.
Dimethylcarbinol	24	0 4996	26.28	37.57	—	—	56.13	57.98	59.75	—	59.18	59.78	—	—	—	—	—
	25	0.5000	25.60	36.29	52.82	55.99	—	57.40	58.95	—	60.09	60.23	60.99	—	—	—	—
	26	0.5011	25.29	—	—	—	—	—	—	—	—	60.05	60.51	61.50	—	—	—
	27	0.5005	27.24	—	—	—	57.38	—	—	60.05	—	—	—	60.32	60.25	60.72	60.68
	28	0.5008	28.22	—	—	54 42	—	—	59.79	—	—	—	—	59.98	60.24	60.29	60.76
Aethylmethylcarbinol . . .	29	0.4473	22.85	—	—	51.28	—	—	58.09	—	58.95	58.58	—	58.97	59.06	59.24	—
	30	0.4473	22.86	—	44.34	—	55.58	—	—	59.08	—	—	59.53	59.80	59.63	59.91	—
	31	0.4475	22.11	—	—	51.74	—	56.83	—	58.12	—	—	—	58.43	58.99	59.29	—
Isopropylmethylcarbinol .	32	0.4069	19.39	28.85	40.97	49.48	—	56.00	57.46	—	58.77	57.91	58.39	—	—	—	—
	33	0.4052	19.45	—	—	—	53.03	—	58.44	—	—	—	—	—	—	—	—
	34	0.4059	20 02	—	—	—	—	—	57.53	—	57.83	—	57.93	58.19	58.25	—	—
	35	0.4056	17.18	—	—	47.08	—	—	57.26	57.21	—	—	—	59.24	59.75	60.35	60.15
	36	0.4054	18.73	—	42.78	—	—	54.53	—	—	—	—	—	59.04	59.37	59.07	59.70
Diäthylcarbinol	37	0.4052	17.07	—	—	—	—	—	—	57.67	—	—	—	—	59.10	58.79	60.30
	38	0.4048	16.86	—	—	46.39	—	52.68	55.79	—	—	—	—	57.98	58.68	58.61	58.18
Hexylmethylcarbinol . . .	39	0.3156	20.37	—	—	49.78	—	—	54.88	58.91	—	—	—	59.93	61.94	63.34	63.03
	40	0.3166	21.44	—	—	—	—	55.28	—	—	—	—	—	60.67	61.42	61.32	62.36
	41	0.3167	21.76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62.70	62.54	62.55	—
Aethylvinylcarbinol	42	0.4109	14.90	—	—	43.37	—	49.69	51.75	—	—	—	—	51.53	52.41	52.11	52.34
Diallylcarbinol	43	0.3477	10.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49.34	50.61	50.40	—

Alkoholen stehen bleiben. Da bei den primären Alkoholen der Einfluss der Isomerie des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Aetherification ermittelt wurde, so wird die absolute Anfangsgeschwindigkeit der Alkohole analoger Structur verglichen,

Dimethylcarbinol. . . = 26.53
Aethylmethylcarbinol = 22.59
Hexylmethylcarbinol = 21.19.

Wir haben Aehnliches, wie bei den primären Alkoholen, nämlich grössere Anfangsgeschwindigkeit für das erste Glied der Reihe, kleinere, aber ziemlich constante, hier zwischen 21 und 22 pCt. liegende, für die höheren Glieder. Die secundären Alkohole anderer Structur haben kleinere, absolute Anfangsgeschwindigkeiten, was auch schon bei den primären Alkoholen bemerkt wurde. So haben sich für die Anfangsgeschwindigkeit folgende Zahlen ergeben:

Isopropylmethylcarbinol = 18.95
Diäthylcarbinol . . . . . = 16.93.

Von den Anfangsgeschwindigkeiten der primären Alkohole weichen die der secundären stark ab. Schon früher habe ich gefunden, dass ein Unterschied von etwa 20—30 pCt. in dieser Hinsicht besteht.

Nach der ersten Stunde ätherificiren sich die secundären Alkohole schneller als die primären, was schon früher bemerkt wurde.

Die relative Anfangsgeschwindigkeit vermindert sich mit dem wachsenden Molekulargewicht der Alkohole, wie die folgende Zusammenstellung ergiebt:

Dimethylcarbinol. . . = 43.85
Aethylmethylcarbinol = 38.10
Hexylmethylcarbinol. = 34.16.

Zu dieser auch schon in der früheren Abhandlung bemerkten Regelmässigkeit können wir hinzufügen, dass die Isomerie des Alkohols auch in der relativen Anfangsgeschwindigkeit sich kund giebt, was an den folgenden Alkoholen beobachtet werden kann:

Isopropylmethylcarbinol = 31.95
Diäthylcarbinol . . . = 28.86.

Der Vergleich der relativen Anfangsgeschwindigkeiten der primären und secundären Alkohole zeigt, dass bei den secundären Alkoholen eine Veränderung von nicht weniger als etwa 30 pCt. stattgefunden hat.

Der Einfluss der Zusammensetzung des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Aetherification macht sich auch bei den ungesättigten, secundären Alkoholen stark bemerkbar. So haben wir für die absolute Anfangsgeschwindigkeiten folgende Werthe:

Aethylvinylcarbinol = 14.85
Diallylcarbinol . . = 10.60.

Die relativen Anfangsgeschwindigkeiten für diese Alkohole berechnen sich zu folgenden Werthen:

Aethylvinylcarbinol = 28.42
Diallylcarbinol . . = 21.14.

Die meisten Zahlenwerthe, die hier angeführt sind, fallen mit meinen früheren Bestimmungen zusammen.

2) Ueber die Grenzen der essigsauren Systeme secundärer Alkohole. Die gesättigten, secundären Alkohole ergaben folgende Grenzwerthe:

Dimethylcarbinol . . = 60.52
Aethylmethylcarbinol . = 59.28
Isopropylmethylcarbinol = 59.31
Diäthylcarbinol . . . = 58.66
Hexylmethylcarbinol . = 62.03.

Mit Ausnahme des Hexylalkohols geben die anderen Alkohole homogene Systeme bei 155°. Der Einfluss des Molekulargewichts scheint in diesen Ziffern sich nicht zu äussern. Indessen ist es verfrüht den endgültigen Schluss zu ziehen, da wir bei den isomeren, secundären Amylalkoholen verschiedene Grenzwerthe antreffen, was bei den primären Alkoholen nicht der Fall war. Dieser Punkt muss durch Untersuchung anderer, isomerer Verbindungen erhellt werden.

Die Grenzwerthe der secundären Alkohole unterscheiden sich von denen der primären um 6 bis 10 pCt., je nachdem man verschiedene Alkohole vergleicht.

Die ungesättigten Alkohole geben niedrigere Grenzwerthe, als die gesättigten Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Es wurden folgende Grenzwerthe bestimmt:

Aethylvinylcarbinol = 52.25
Diallylcarbinol . . = 50.12.

---

559. J. Piccard: Ueber die Cantharsäure und einen terpenartigen Kohlenwasserstoff C_8H_{12}.

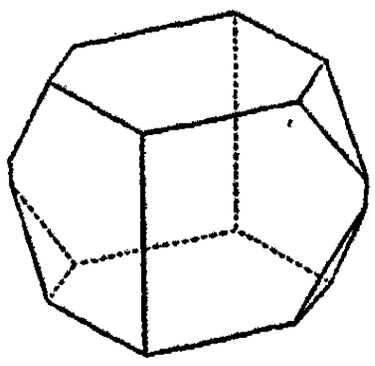
(Eingegangen am 29. November.)

Am Schlusse einer früheren Mittheilung „über das Cantharidin und ein Derivat desselben“ (diese Berichte X, 1504) habe ich die Absicht ausgesprochen, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, sofern das kostspielige Material eine Fortsetzung der Arbeit erlauben würde. Nachdem diese Voraussetzung eingetreten, bin ich heute im Falle einen neuen Beitrag zur Geschichte dieser Körpergruppe zu liefern.

Abgesehen von der Feststellung des Molekulargewichtes des Cantharidins zu $C_{10}H_{12}O_4$ durch Bestimmung der Dampfdichte,

war das Hauptresultat meiner ersten Arbeit die Ueberführung dieses sonst trägen und resistenten Stoffes in ein viel reactionsfähigeres, mit ausgeprägteren Eigenschaften begabtes Derivat, für welches ich den Namen Cantharsäure vorschlug. Die Cantharsäure hat merkwürdiger Weise dieselbe empirische Zusammensetzung, ist aber eine starke, nicht zwei- sondern einbasische Säure. Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol geradezu zergehend, in Aether, in Benzol, in Schwefelkohlenstoff fast ganz unlöslich. Ich habe ferner eine Elementaranalyse des Bleisalzes, eine Titration mit Baryt und schliesslich mitgetheilt, dass bei der Temperatur des siedenden Schwefels (welche das Cantharidin ohne Veränderung erträgt) sie unter Verflüchtigung einer klaren, aromatischen Flüssigkeit zersetzt werde, eine Erscheinung, welche über die Constitution dieser Körpergruppe möglicherweise Aufschluss verschaffen dürfte. Sämmtliche Angaben haben sich bei Fortsetzeung der Arbeit bestätigt.

1) Bei langsamer Verdunstung einer wässerigen Lösung der Cantharsäure erhält man sie in grossen, harten Krystallen des orthorhombischen Systems, in welchen Prisma, Basisfläche und Längsdoma ungefähr gleich stark ausgebildet sind. (Siehe Figur.) Leider eignen sich die Flächen zu reflexionsgoniometrischen Bestimmungen nicht gut, und es mussten die Winkel mit dem Anlegegoniometer gemessen werden. Gefunden: $\infty P = 107^0$, $0P : P\breve{\infty} = 121^0 30'$, $0P : \infty P = 90^0$. Verhältniss der Haupt,- Quer,- Längsachsen circa 1.62 : 1 : 0.74.



2) Das durch Umsetzung von $CuCl_2$ mit schwach saurem Natriumcantharat in Form von kleinen, blauen, schwer löslichen Nadeln erhaltene Kupfersalz lieferte nach dem Trocknen bei 110° bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}\frac{Cu}{2}O_4$
C	52.79	52.93
H	4.96	4.85
Cu	13.87	13.98
O	(28.38) [1]	28.24.

3) Das in Wasser ausserordentlich lösliche Kaliumsalz entsteht in Form von feinen Nadeln, wenn man eine alkoholische Lösung von Aetzkali mit einer ebensolchen von Cantharsäure vermischt. Dasselbe

[1]) Gegen den überhand nehmenden Usus finde ich es wegen der häufig vorkommenden Druckfehler zweckmässiger, auch den Sauerstoff, resp. den Verlust anzugeben, weil dadurch eine Controle der anderen Zahlen ermöglicht wird.

neutrale Salz bildet sich, gleichgültig, ob man von der einen oder von der anderen Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss anwendet; woraus man mit Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen kann, dass die Cantharsäure nur eine Reihe von Salzen erzeugt, somit nicht nur einbasisch, sondern überhaupt nur einatomig ist. Aus einer stark alkalischen Lösung erhalten, lieferte das Salz beim Glühen 29.2 pCt. K_2CO_3, während die Formel $C_{10}H_{11}KO_4$ verlangt: 29.5 pCt.

4) Der durch Einwirkung von Aethyljodid auf Kaliumcantharat erhaltene Aethylester siedet unzersetzt bei sehr hoher Temperatur, circa 300°. Er wurde nicht analysirt.

5) Erhitzt man Bariumcantharat in einem Schwefelbad, so tritt plötzlich bei circa 400° starkes Aufblähen ein mit Entwickelung eines Gases und einer condensirbaren, aromatischen Flüssigkeit; bald darauf setzt sich die zurückbleibende, noch vollkommen weisse Masse wieder fest zusammen und verändert sich in der Siedhitze des Schwefels nicht weiter. Mittelst einer Sprengel'schen Pumpe in einem Eudiometer gesammelt, erwies sich das Gas der Hauptmasse nach als Kohlensäure mit einer kleinen Menge Kohlenoxyd. Das aromatische Destillat besteht hauptsächlich aus einem weiter unten zu beschreibenden Kohlenwasserstoff C_8H_{12} mit etwas Xylol C_8H_{10} und noch höher siedenden, sauerstoffhaltigen, wahrscheinlich ketonartigen Körpern. Der weisse, zusammengesinterte Rückstand enthält alsdann ausser kohlensaurem Barium noch kleine Mengen anderer, löslicher Barytsalze. Mit einer Mineralsäure der Destillation unterworfen, gehen mit den Wasserdämpfen zwei flüchtige Säuren über. Die eine ist flüssig und riecht intensiv nach Buttersäure, die andere ist fest, krystallisirt; sie wurde durch wiederholte Fällung durch Wasser aus ihrer alkoholischen Lösung so viel als möglich von der ersten befreit; als der Schmelzpunkt auf 140° gestiegen war — weiter konnte ich wegen Mangel an Material nicht gehen — wurde sie in das Silbersalz umgewandelt und analysirt; dieses Nebenprodukt scheint eine Xylylsäure zu sein.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9AgO_2$
C	42.38	42.02
H	3.88	3.52
Ag	41.29	42.02
O	(12.45)	12.44.

Anscheinend glatter verlief die Reaction beim Erhitzen (ebenfalls in Schwefeldampf) eines innigen Gemenges von Cantharsäure mit überschüssigem Aetzkalk. Das über 50 pCt. betragende Hauptprodukt, nämlich die aromatische Flüssigkeit, wurde zuerst über Chlorcalcium, schliesslich über Kalium wiederholt rectificirt. Der zuerst übergehende Theil siedet constant bei 134—135°, besitzt einen terpentin-campherartigen Geruch, oxydirt sich rasch an der Luft und hinterlässt schon wenige Stunden nach der Rectification beim Verdunsten einiger

Tropfen auf einer Glasplatte einen anfangs klebrigen, später hartwerden, firnissartigen Ueberzug. Ueber Quecksilber in einer Sauerstoffatmosphäre hatte die Flüssigkeit nach einer Woche ein Gasvolum absorbirt entsprechend 7.2 pCt. ihres Gewichtes. Ein paralleler Versuch mit gewöhnlichem Xylol hatte so gut wie keine Volumverminderung des Gases zur Folge. Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Fittig zeigen die anderen von ihm dargestellten Isomeren, Orthoparaxylol und Aethylbenzol, diese auffallende Oxydirbarkeit an der Luft durchaus nicht. Endlich, obschon für sich allein nicht absolut massgebend, führte die Elementaranalyse für die zuerst übergehenden Theile (I) scharf zur Formel C_8H_{12}, also zu einem Xylol-dihydrür. Die folgenden, zwischen 135—138° destillirenden Theile (II, III, IV) verrathen hingegen nebst mehr oder weniger absorbirtem Sauerstoff deutlich einen kleinen Gehalt an Xylol, gerade wie das Terpentinöl nach Oxydation an der Luft etwas Cymol liefert. Das Verhalten gegen polarisirtes Licht konnte ich wegen unzureichender Quantität nicht feststellen. Dagegen absorbirt der Körper in ätherischer Lösung Salzsäuregas unter Erwärmung und schwacher Bräunung, und nach dem Verdunsten bleibt ein stark nach Campher riechendes, dickölliges Liquidum. Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Methode mit Quecksilberdeplaciren gefunden: für I in Anilindampf = 3.68, für II in Amylbenzoatdampf 3.62, während die Formel C_8H_{12} verlangt: 3.73.

	C_8H_{10}	C_8H_{12}	I	II	III	IV
C	90.57	88.89	88.63	88.25	87.25	89.02
H	9.43	11.11	11.08	10.67	10.56	10.22
O	—	—	0.29	1.08	2.19	0.76.

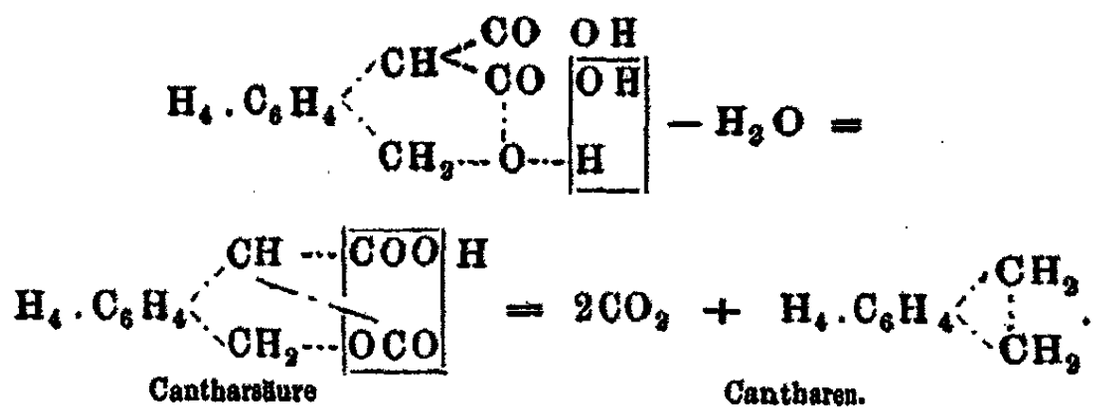
Der Formel, dem Geruch und dem Verhalten gegen Luft nach, scheint somit der Kohlenwasserstoff C_8H_{12}, für welchen ich den Namen Cantharen vorschlage, ein unteres Homolog der Terpene sein zu können. Eine solche Homologie wäre desshalb interessant, weil alle bisher bekannten Terpene entweder C_{10} oder ein Multiplum davon enthalten, und weil sie — obwohl Ausgangspunkt anderer Verbindungen — selten selbst als Derivat anderer Körper auftreten.

6) Empirisch entsteht das Cantharen aus der Cantharsäure einfach durch Kohlensäureabspaltung:

$$C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{12} + CO_2.$$

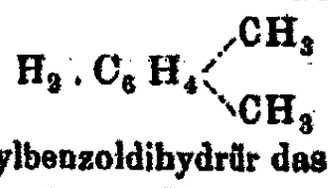
Da aber die Cantharsäure nur einbasisch, überhaupt nur einatomig ist (siehe sub 3), kann sie nur zwei Atome Sauerstoff in Form von COOH enthalten. Für die zwei anderen muss eine andere Bindungsweise gesucht werden. Dass dieselben zusammen an einem Kohlenstoffatom sitzen, ist wahrscheinlich, weil sie als Kohlensäure austreten. Die einfachste Annahme scheint hiernach zu sein, dass die Cantharsäure ähnlich der Terebinsäure das lactidähnliche Anhydrid einer noch unbekannten, dreiatomigen, zweibasischen

Säure sei, welche man aus Analogie Diacantharsäure nennen könnte:



Cantharsäure — Cantharen.

Nimmt man für das Letztere die Formel



an, so wäre es als Dimethylbenzoldihydrür das Analogon der als Methylpropylbenzoldihydrür angesehenen Terpene.

Wie oben angegeben, laufen neben dieser Hauptreaction noch andere, untergeordnete nebenher. Die beobachtete Bildung von Xylylsäure erklärt sich durch eine halbe Kohlensäureabspaltung, wobei die Gruppe —(O — CO)— vor der Gruppe COOH beseitigt würde, gerade wie beim Uebergang der Terebinsäure in Pyroterebinsäure, hier ausserdem mit einer theilweisen Oxydation von H_2 verbunden, gerade wie beim Uebergang von Terpenten in Cymol durch freiwillige Oxydation an der Luft. Eine solche Abspaltung von H_2 würde die beobachtete Bildung von Kohlenoxyd erklären. Dass aus Xylylsäure leicht Xylol entstehen kann, ist selbstverständlich. Endlich sei noch erwähnt, dass bei weiterer Zersetzung der Pyroterebinsäure, wie hier, auch eine Buttersäure entsteht.

Basel, Universitätslaboratorium, November 1878.

---

560. F. Ullik: Ueber gallertartige Kieselsäure und über eine unorganische Membran.

(Eingegangen am 3. November.)

Es ist bekannt, dass, wenn man eine etwas verdünntere Wasserglaslösung in Chlorwasserstoffsäure giesst und dabei ein gewisses Verhältniss nicht überschreitet, man eine klare Lösung erhält, welche nach einiger Zeit zu einer fast ganz durchsichtigen Gallerte erstarrt. Ich weiss nicht, ob Jemand schon den Versuch gemacht hat, diese Gallerte, so wie sie ist, auszuwaschen. Ich habe sie häufig erzeugt und hielt lange Zeit ein vollständiges Auswaschen für unmöglich, fand aber das Gegentheil, als ich es endlich einmal probirte. Behandelt man die

Gallerte, ohne im geringsten ihren Zusammenhang zu stören, wiederholt mit Wasser und zwar so lange, bis eine Probe des letzten Waschwassers nach längerer Berührung kein Opalisiren mit Silberlösung mehr zeigt, so gelingt es, alles Chlornatrium und die Chlorwasserstoffsäure vollständig zu entfernen, und man erhält reine Kieselsäure in Gestalt einer durchscheinenden, gelatinösen Masse von ganz unveränderter Form. Diese trocknet an der Luft zu einer durchsichtigen, in grössere oder kleinere Stücke zerspringenden, ganz dem Hyalith ähnlichen Substanz ein, welche ziemlich hart ist; dabei zeigt sich ein bedeutendes Schwinden, ungefähr auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens. 0.4 g im trockenen Zustande, von einem Stücke herrührend, das nur so weit ausgewaschen war, dass das letzte Waschwasser mit Silberlösung noch ein Opalisiren zeigte, gaben beim Auflösen in Flussäure und Abdampfen im Platinschälchen einen Rückstand von nur 0.0016 g. Dieser Kieselsäure entspricht annähernd die Zusammensetzung SiO_3H_2; doch lassen sich keine constanten Zahlenwerthe für den Wasserstoff erhalten. Rasch zum Glühen erhitzt, zerspringen die Stücke zu einem glänzenden Sande; erhitzt man jedoch sehr behutsam bei ganz allmälig gesteigerter Temperatur, so kann man zuletzt heftig glühen und erhält so grössere, unversehrte Stücke, welche glasartig, ganz rein und durchsichtig sind. Das specifische Gewicht der ungeglühten fand ich schwankend zu 1.907 und 1.84, also ganz analog dem Opal, mit dem verschiedenen Wassergehalt jedenfalls im Zusammenhang stehend. Das durch Glühen erhaltene Anhydrid zeigte ebenfalls keine genau übereinstimmenden Resultate bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes. Ich überzeugte mich, dass es noch einen gewissen Grad von Hygroskopicität besitzt, indem ich in einem nach dem Glühen einige Zeit an der Luft gelegenen Stücke 2.6 pCt. Wasser fand. Erst als ich unmittelbar nach dem Glühen, also wasserfrei gewogene Mengen in das Piknometer brachte, erhielt ich übereinstimmende Resultate, nämlich bei zwei Bestimmungen 2.322 und 2.324. Es besitzt also das specifische Gewicht des Tridymits.

Das Gelingen des Auswaschens der Gallerte in ganzen, grossen, unverletzten Stücken musste mich auf den Gedanken führen, dass dies nur möglich sein kann, wenn Diffusion stattfindet, und daher weiter zu dem Schlusse, dass diese gelatinöse Kieselsäure die Eigenschaften einer Membran haben müsse. Nach einigen missglückten Versuchen gelang es mir, dies mit voller Sicherheit nachzuweisen. Die Schwierigkeit liegt darin, dass die Gallerte gegen Erschütterungen äusserst empfindlich ist, indem sich dadurch feine Risse bilden, durch welche dann Flüssigkeiten durchsickern. Bei geschicktem Vorgehen und subtiler Behandlung lässt sich aber diese Schwierigkeit überwinden. Die Membran aus dieser Kieselsäure stellte ich auf zweierlei Art her.

1) Einem Präparatenglas mit weitem Halse wurde der Boden abgesprengt; in ein sehr weites, niedriges, cylindrisches Glasgefäss mit ebenem Boden wurde auf letzteren eine Kautschukplatte gelegt, darauf ein Stück schwedisches Fliesspapier, auf dieses jenes Glas mit dem Halse nach abwärts fest angedrückt. Das Papier wurde dann ringsum etwas eingefettet. In das Innere des Glases wurde nun die entsprechende Mischung von Salzsäure und Wasserglaslösung eingegossen. Gleich nach dem Erstarren wurde das Gefäss mit Wasser gefüllt, das Präparatenglas umgelegt, so dass es ganz unter Wasser war, und vorsichtig das Papier abgelöst. Durch Abziehen des Wassers und wiederholtes Erneuern desselben, ohne das Glas viel zu bewegen, wurde die Membran vollkommen ausgewaschen. So erhielt ich einen Dialysator mit einer die Mündung vollkommen dicht verschliessenden Kieselsäuremembran von etwa 3mm Dicke, welcher bei vorsichtiger Hantirung zu mehreren Versuchen diente, ohne dass die Membran verletzt ward.

2) Um eine dünne Membran herzustellen, wurde um die Rundung eines Becherglases, dessen Boden abgesprengt war, gerade so wie dies mit Pergamentpapier geschieht, schwedisches Filtrirpapier festgebunden. Dann wurde die Mischung von Salzsäure und Wasserglaslösung eingegossen; das Papier auch aussen damit begossen, so dass es ganz imprägnirt war. Aus dem Innern wurde die Flüssigkeit fast ganz wieder ausgegossen. Nach der Gallertbildung wurde in ganz derselben Weise gewaschen wie in 1). Dadurch wurde auf der Papierunterlage eine dünne Membran erhalten von etwa 0.5mm Dicke.

Es wurde nun in bekannter Weise eine Dialysirvorrichtung hergestellt. Der Dialysator mit der freien, dicken Membran wurde auf Schnüren frei aufgehängt, der mit der Papiermembran vorsichtig auf drei im Dreieck gestellte, auf dem Boden des weiten Gefässes mit Siegellack befestigte Korke gesetzt.

Zunächst musste nun die eine charakteristische Eigenschaft einer Membran constatirt werden, nämlich, dass sie nicht filtrationsfähig ist. Zu diesem Behufe wurde in das äussere Gefäss der Dialysirvorrichtung Wasser gebracht, bis die Membran untergetaucht war, dann in das Innere des Dialysators, so dass das Wasser im letzteren etwa 12mm höher stand als im äusseren Gefäss; der Stand der Flüssigkeit in beiden wurde genau markirt. Das Ganze wurde, mit einer Glasglocke bedeckt, in einem ungeheizten Zimmer, dessen Temperatur 10°C. betrug, stehen gelassen. Nach 8 Tagen noch war der Stand der Flüssigkeit völlig unverändert, daher die betreffende Eigenschaft erwiesen.

Auf die Weise, wie man eine organische Membran gewöhnlich auf ihre Unversehrtheit probirt, geht es hier nicht, da, wenn die Membran auf einer Seite der Luft ausgesetzt ist, an dieser Oberfläche ein Abtrocknen, in Folge dessen eine Verziehung und ein Rissigwerden

stattfindet, so dass alsbald das Wasser durchsickert. Ist aber die Kieselsäuremembran auf beiden Seiten von Wasser umgeben, so hält sie einen ziemlichen Druck aus, ohne Verletzung zu erhalten. Sodann wurden Dialysen vorgenommen und zwar

A. Dicke, freie Membran.

1) In dem Dialysator kamen 50 ccm einer 20procentigen Rohrzuckerlösung; das äussere Wasser wurde mit der Lösung in gleiches Niveau gebracht, das Ganze, mit einer Glocke bedeckt, stehen gelassen. Nach drei mal 24 Stunden war die Flüssigkeit im Dialysator 12 mm höher als aussen. Der in das äussere Wasser übergegangene Zucker wurde bestimmt. Er betrug 14 pCt. von der in den Dialysator gebrachten Zuckermenge.

2) In den Dialysator wurden 50 ccm einer 20 procentigen Chlornatriumlösung, und das Wasser in gleiches Niveau gebracht. Nach 78 Stunden 15 mm Niveaudifferenz. Durchgegangen 51 pCt. des angewandten Chlornatriums.

3) 20 ccm einer 4 procentigen Chlornatriumlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 3 mal 24 Stunden Niveaudifferenz 6 mm; durchgegangenes Chlornatrium 33.75 pCt.

4) 20 ccm einer 10 procentigen Dextrinlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 3 mal 24 Stunden Niveaudifferenz nur 3 mm; durchgegangenes Dextrin 4 pCt. des angewandten.

B. Dünne Membran mit Papierunterlage.

1) 50 ccm 20 procentiger Zuckerlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 3 mal 24 Stunden 20 mm Niveaudifferenz; durchgegangener Zucker 49.5 pCt.

2) 50 ccm 20 procentiger Chlornatriumlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 36 Stunden 8 mm Niveaudifferenz; durchgegangenes Chlornatrium 64.2 pCt.

Schliesslich wurde noch folgender, dem bekannten, einfachen, physikalischen Vorlesungsexperiment nachgeahmter Versuch angestellt. Bei einem gewöhnlichen Trichterrohr wurde auf ähnliche Weise, wie bei dem Präparatenglase, oben 1), die Trichtermündung durch eine Kieselsäuremembran von 3 mm Dicke geschlossen, und letztere vollkommen ausgewaschen. Dann wurde auf bekannte Weise die Dialysirvorrichtung zusammengestellt, in das äussere Gefäss Wasser, in das Innere des Trichterrohres eine concentrirte Kupfersulfatlösung gebracht bis zu dem Punkte, wo der Trichter in das Rohr übergeht, die Flüssigkeiten in gleiches Niveau gestellt und das Ganze stehen gelassen. Nach 24 Stunden war in der Röhre die Flüssigkeit 13 cm hoch gestiegen, und das äussere Wasser deutlich blau gefärbt.

Durch diese Versuche ist wohl der Beweis geliefert, dass die gelatinöse Kieselsäure vollständig den Charakter einer Membran besitzt. Da man es hier mit einer chemisch genau bekannten Substanz zu thun hat, eine beliebige Dicke der Membran herstellen kann (was alles bei einer organischen Membran nicht der Fall), so dürfte diese unorganische Membran vielleicht sehr geeignet sein zum Studium der dialytischen Erscheinungen und der Gesetze, die dabei walten. Auch könnte sie möglicher Weise zu physiologischen Zwecken sich verwenden lassen.

---

561. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]

(Eingegangen am 25. November.)

E. Die Barium- und Strontiumstere.

43) Die Barium- und Strontiumstere ist in der Regel = $\overline{5.85}$; im Sulfat ist sie auf $\overline{5.80}$ erniedrigt. Sie erleidet wohl auch noch in einigen anderen Verbindungen kleine Modificationen und ist vielleicht im Nitrat sehr unbedeutend erhöht. Die Beobachtungen sind jedoch zur Zeit noch nicht übereinstimmend genug, um dies festzustellen.

Ich habe eine grössere Reihe eigener, hierher gehöriger Beobachtungen vorzulegen. Sind sie in meinen Dichtigkeitsmessungen oder in Poggendorffs Annalen schon publicirt, so bezeichne ich dies durch den Zusatz (D. M.) oder (P. A.). Von fremden Beobachtungen führe ich wieder nur die aus denselben sich ergebenden Volume an. Ich setze das in Barium- oder Strontiumsteren berechnete Volum hinzu; es liegt dem beobachteten äusserst nahe, und stimmt bei scharfen Beobachtungen mit diesem genau überein.

α. Carbonate, Sulfate, Selenate, Chromate.

1. Bariumcarbonat = $BaCO_3$; m = 197. Ber. v = 8 × $\overline{5.85}$ = 46.80. Beob. gefälltes: s = 4.216 bis 4.235 Schröder; v = 46.7 bis 46.5 (P. A.) Witherit: v = 45.8 Mohs; 45.8 Karsten.

2. Strontiumcarbonat = $SrCO_3$; m = 147.6. Ber. v = 7 × $\overline{5.85}$ = 40.95. Beob. gefälltes: s = 3.620 Schröder; v = 40.8 (P. A). Strontianit: v = 40.9 Mohs; 40.7 Karsten.

3. Bariumsulfat = $BaSO_4$; m = 233. Ber. v = 9 × $\overline{5.80}$ = 52.2. Beob. gefälltes: s = 4.512 Schröder; v = 51.6 (P. A.); v = 51.5 G. Rose. Schwerspath: i. M. v = 52.1 G. Rose; 52.1 Kopp; 52.4 Mohs.

4. Strontiumsulfat = $SrSO_4$; m = 183.6. Ber. v = 8 × $\overline{5.8}$ = 46.4. Beob. gefälltes: s = 3.707 Schröder; v = 49.5

(P. A.); v = 48.7 Filhol. Coelestin: von Roccalmuto s = 3.949 Schröder; v = 46.5. Coelestin: v = 46.3 Kopp; 46.4 Breithaupt. Künstlich in Krystallen: v = 46.2 Manross.

5) Bariumchromat = $BaCrO_4$; m = 253. Ber. v = 10 × 5.85 = 58.5. Gefällt: s = 4.304 bis 4.296 Schröder; v = 58.8 bis 58.0 (D. M.). Gefälltes: v = 56.4 Schafarik; v = 64.9 Bödeker und Gieseke.

β. Bariumsuccinat und Verbindungen mit Säuren der Fettsäurereihe.

6. Bariumsuccinat = $BaH_4C_4O_4$; m = 253. Ber. v = 16 × 5.85 = 93.60. Beob. Es wurde aus concentrirter Chlorbariumlösung mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt, gewaschen und getrocknet. Es verlor im Luftbad bei 80° nichts an Gewicht.

s = 2.699 bis 2.696 Schröder; v = 93.7 bis 93.8.

7. Bariumformiat = $BaH_2C_2O_4$; m = 227. Ber. v = 12 × 5.85 = 70.20. Ein älteres Karlsruher Präparat gab (diese Berichte VIII, S. 199) in Krystallen s = 3.193 Schröder; v = 71.1; gepulvert s = 3.219 Schröder; v = 70.5. Von Lacoste rein und schön krystallisirt dargestellt gab es in dichten Krystallen s = 3.233 Schröder; v = 70.3. Ein Präparat von Kahlbaum gab gepulvert: s = 3.203 Schröder; v = 70.9. Es ist hierdurch das Volum 70.3 mit Sicherheit festgestellt.

8. Strontiumformiat = $SrH_2C_2O_4.H_4O_2$; m = 213.6. Ber. v = 16 × 5.85 = 93.60. Beob. Ein älteres Karlsruher Präparat gab (diese Berichte VIII, S. 201) in Krystallen: s = 2.252 Schröder; v = 94.8; gepulvert s = 2.266 Schröder; v = 94.3.

9. Bariumacetat = $BaC_4H_6O_4$; m = 255. Ber. v = 18 × 5.85 = 105.30. Durch Vorversuche habe ich mich überzeugt, dass bei 105° nicht alles Wasser entweicht. Bei 140° im Luftbad wurde ein Kahlbaum'sches Präparat so lange erwärmt, bis sein Gewicht constant blieb. Schneeweisses, ziemlich hartes Pulver. Es gab in Benzol

s = 2.440 bis 2.486 Schröder: v = 104.5 bis 102.6.

10. Bariumpropionat = $BaC_6H_{10}O_4$; m = 283. Ein Kahlbaum'sches Präparat wurde bei 140° entwässert. Vorversuche hatten mich überzeugt, dass es bei 105° nicht alles Wasser abgiebt. Schneeweisses, ziemlich hartes Pulver. Es gab in Benzol: s = 1.970 Schröder; v = 143.7. Das Benzol ist nicht ganz ohne Einwirkung auf die Substanz. Darauf kann ich jedoch aus Raummangel hier nicht näher eingehen. Die Wägung in Alkohol giebt ein entsprechendes Resultat.

11. Bariumisobutyrat = $BaH_{14}C_8O_4$; m = 311. Ber. v = 30 × $\overline{5.85}$ = 175.5. Hartes, schneeweisses Pulver; s = 1.779 bis 1.800 Schröder; v = 174.9 bis 172.8.

Das valeriansaure Barium riecht beständig nach Valeriansäure, zersetzt sich daher an der Luft und gab mir kein zuverlässiges Resultat.

γ. Barium-Methylsulfat, Aethylsulfat u. s. w.

Die fünf nachfolgenden, von Kahlbaum bezogenen Salze hatte ich eben bestimmt, als Clarke die für die gleichen Verbindungen in seinem Laboratorium in Cincinnati beobachteten Dichtigkeiten publicirte. Meine Beobachtungen stimmen mit den in Clarke's Laboratorium gemachten völlig überein, und die Dichtigkeit dieser 5 Substanzen ist dadurch sehr gut verbürgt.

12. Bariummethylsulfat = $BaC_2H_6S_2O_8 . H_4O_2$; m = 395. Beob. s = 2.258 bis 2.275 Schröder; v = 174.9 bis 173.6. Beob. v = 173.4 bis 173.8 Geppert.

13. Bariumäthylsulfat = $BaC_4H_{10}S_2O_8 . H_4O_2$; m = 423. Ber. v = 35 × $\overline{5.85}$ = 204.75. Beob. s = 2.955 Schröder; v = 205.9. Beob. v = 203.4 bis 204.2 Geppert.

14. Bariumpropylsulfat = $BaC_6H_{14}S_2O_5 . H_4O_2$; m = 451. Beob. s = 1.844 Schröder; v = 244.6. Beob. v = 244.6 bis 245.2 Geppert.

15. Bariumisobutylsulfat = $BaC_8H_{18}S_2O_8 . H_4O_2$; v = 479. Ber. v = 47 × $\overline{5.85}$ = 274.95. Beob. s = 1.738 bis 1.727 Schröder; v = $\overline{275.6}$ bis 277.4. Beob. s = 269.5 bis 274.8 Schuermann.

16. Bariumamylsulfat = $BaC_{10}H_{22}S_2O_8 . H_4O_2$; m = 507. Ber. v = 53 × $\overline{5.85}$ = 310.05. Beob. s = 1.641 bis 1.638 Schröder; v = 309.0 bis 309.6. Beob. v = 310.7 bis 312.4 Whetstone.

δ. Verschiedene Salze.

17. Strontiumnitrat = SrN_2O_6; Ber. v = 12 × $\overline{5.85}$ = 70.20. Beob. in 4 Versuchen s = 3.007 bis 2.939 Schröder; v = 70.4 bis 72.0 (P. A.). Beob. v = 71.0 Favre und Valson; v = 73.1 Karsten; v = 74.1 Filhol.

18. Bariumnitrat = BaN_2O_6, m = 261. Ber. v = 14 × $\overline{5.85}$ 81.90. Beob. s = 3.241 bis 3.208 Schröder; v = 80.5 bis 81.4. Beob. v = 80.7 Kremers; 81.6 Filhol; 81.9 Karsten; 82.6 Joule und Playfair.

19. Bariumhypophosphit = $BaH_4P_2O_4$; m = 267. Ber. v = 16 × $\overline{5.85}$ = 93.60. Beob. ein Präparat von Delffs gab s = 2.911 bis 2.839 Schröder; v = 91.7 bis 94.0.

20. Fluorbarium = $BaFl_2$; m = 175. Ber. v = 6 × $\overline{5.85}$ = 35.10. Beob. s = 4.833 bis 4.824 Schröder; m = 36.2 bis 36.3 (D. M.).

21. Fluorstrontium = $SrFl_2$; m = 125.6. Ber. v = 5 × $\overline{5.85}$ = 29.25. Beob. s = 4.236 bis 4.202 Schröder; v = 29.5 bis 29.9 (D. M.).

22. Chlorbarium = $BaCl_2$; m = 208. Ber. v = 10 × $\overline{5.4}$ = 54.0. Beob. s = 3.879 Schröder; v = 53.6; v = 54.1 Favre u. Valson. Beob. v = 50.0 bis 51.1 Boullay; 54.5 Schiff; 55.4 Filhol.

23. Chlorstrontium = $SrCl_2$; m = 158.6. Ber. v = 9 × $\overline{5.85}$ = 52.65. Beob. s = 3.054 Schröder; v = 51.9 (D. M.). Beob. v = 53.6 Filhol.

44) Ich reihe noch einige Verbindungen an, für welche ich eigene Beobachtungen nicht vorlegen kann.

24. Brombarium = $BaBr_2$; m = 297. Ber. v = 12 × $\overline{5.85}$ = 70.2. Beob. v = 70.2 Schiff.

25. Bromstrontium = $SrBr_2$; m = 247.6. Ber. v = 11 × $\overline{5.85}$ = 63.5. Beob. v = 62.5 Bödeker; v = 61.9 Favre u. Valson.

26. Chlorstrontiumhydrat = $SrCl_2 . H_{12}O_6$; m = 266.6. Ber. v = 24 × $\overline{5.8}$ = 139.2. Beob. v = 138.8 Buignet.

27. Bromstrontiumhydrat = $SrBr_2 . H_{12}O_6$; m = 355.6. Ber. v = 26 × $\overline{5.85}$ = 150.8. Beob. v = 150.8 Favre und Valson.

28. Jodbarium = BaJ_2; m = 391. Ber. v = 14 × $\overline{5.85}$ = 81.9. Beob. v = 79.5 Filhol.

29. Jodstrontium = SrJ_2; m = 341.6. Ber. v = 13 × $\overline{5.85}$ = 76.0. Beob. v = 77.4 Bödeker.

30. Bariumjodat = BaJ_2O_6; m = 487. Ber. v = 16 × $\overline{5.85}$ = 93.60. Beob. v = 92.1 bis 93.9 Fullerton.

31. Bariumbromat = $Ba_2Br_4O_{12} . H_4O_2$; m = 822. Ber. v = 37 × $\overline{5.85}$ = 216.45 = 2 × 108.2. Beob. für $BaBr_2O_6 . H_2O$ ist v = 107.6 Topsoe.

32. Bariumchlorat = $Ba_2Cl_4O_{12} . H_4O_2$; m = 644. Ber. v = 37 × $\overline{5.85}$ = 216.45 = 2 × 108.2. Beob. für $BaCl_2O_6 . H_2O$ ist v = 108.0 Bödeker.

33. Strontiummetall = Sr; m = 87.6. Ber. v = 6 × $\overline{5.85}$ = 35.10. Beob. v = 35.0 bis 34.0 Bunsen und Matthiessen.

45) Von diesen 33 Verbindungen ergeben sich, mit Ausnahme von propionsaurem Barium, Bariummethylsulfat und Propylsulfat, und

von Chlorbarium, alle anderen, also 29, sehr nahe in Uebereinstimmung mit der Beobachtung als reine Multipla von $\overline{5.8}$ bis $\overline{5.85}$. Die Barium- und Strontiumstere ist dadurch mit grosser Sicherheit festgestellt. Sie ergiebt sich mit Bestimmtheit aus mehrfachen Beziehungen der vorstehenden Verbindungen.

Sehr genau bestimmt sind die Volume der Sulfate beider Metalle:

Schwerspath $= BaSO_4 = 52.2$
Coelestin $= SrSO_4 = 46.4$
Differenz $Ba - Sr = \underline{5.8}$.

Aber mit dieser Differenz 5.8 für Ba — Sr sind die Volume von $BaSO_4$ und $SrSO_4$ unmittelbar ohne Rest theilbar; denn es ist $52.2 = 9 \times \overline{5.8}$ und $46.4 = 8 \times \overline{5.8}$. Die Steren von Ba und Sr sind demnach gleich und übertragen sich auf ihre Sulfate.

Für gefälltes Bariumcarbonat habe ich das nämliche Volum beobachtet, welches dem Strontiumsulfat zukömmt. Es unterscheiden sich Bariumsulfat $= 9 \times 5.8$ und Bariumcarbonat $= 8 \times 5.8$ ebenfalls um eine Stere. Schon früher habe ich nachgewiesen, dass Barium und CO_3 im Carbonat gleichen Raum erfüllen, und es ergeben sich hiermit sofort die Volummoleküle:

1. Bariumcarbonat $= \overline{Ba^4_1}C^1_1O^3_3 = 8 \times \overline{5.85} = \underline{46.80}$ w. beob.
2. Strontiumcarbonat $= \overline{Sr^3_1}C^1_1O^3_3 = 7 \times \overline{5.85} = \underline{40.95}$ - -
3. Bariumsulfat $= \overline{Ba^4_1}S^2_1O^3_4 = 9 \times \overline{5.80} = \underline{52.20}$ - -
4. Strontiumsulfat $= \overline{Sr^3_1}S^2_1O^3_4 = 8 \times \overline{5.80} = \underline{46.40}$ - -
5. Bariumchromat $= \overline{Ba^4_1}Cr^3_1O^3_4 = 10 \times \overline{5.85} = \underline{58.50}$ - -

Auch hier, ganz analog wie beim Kaliumsalz, erweist sich die Stere des Sulfats um ein Geringes erniedrigt.

46) Das Strontiummetall ist

33. Strontiummetall $= \overline{Sr^6_1} = 6 \times \overline{5.85} = \underline{35.1}$ wie beob.

Das Strontium ist daher, wie ich ebenfalls vor Jahren schon nachgewiesen, genau mit seinem halben Metallvolum als $\overline{Sr^3_1}$ in obigen Salzen enthalten.

Die einfach schöne Gesetzmässigkeit dieser Beziehungen ist nicht zu verkennen. Bedenkt man ferner, dass die entsprechenden Blei- und Kaliumsalze als $\overline{Pb^3_1}C^1_1O^3_3$; $\overline{Pb^3_1}S^2_1O^3_4$; $\overline{Pb^3_1}Cr^3_1O^3_4$; $\overline{K^6_2}C^1_1O^3_3$; $\overline{K^6_2}S^2_1O^3_4$; $\overline{K^6_2}Cr^3_1O^3_4$ ebenso einfach constituirt erkannt wurden, und dass, wie ich nachweisen werde, alle bis jetzt beobachteten Carbonate, Sulfate, Selenate und Chromate sich ebenso einfach mit der nämlichen Volumconstitution der entsprechenden Säureelemente und den zugehörigen Steren ergeben, so wird man, trotz Sträuben, nicht umhin können, doch endlich die Wahrheit des allgemeinen Volum-

gesetzes, des Condensationsgesetzes und des Sterengesetzes stricte anzuerkennen.

47) Vergleicht man die Volume von Bariumsuccinat und Carbonat, so ergiebt sich

$$\begin{array}{lll} \text{Bariumsuccinat} = BaC_4H_4O_4 & = 93.7 & \text{beob.} \\ \text{Bariumcarbonat} = BaCO_3 & = 46.8 & \cdot \\ \hline \text{also } C_3H_4O & = 46.9 = 8 \times \overline{5.86}. & \end{array}$$

Beide unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um C_3H_4O, d. i. um 8 Elementaratome, und ihrem Volum nach ebenso um 8 Bariumsteren; es ergiebt sich daher, dass die Elemente C, H und O, wie ich nun schon mehrfach nachgewiesen habe, die gleiche Raumerfüllung von einer Stere haben.

Es ergiebt sich für das Succinat das Volummolekül:

6. Bariumsuccinat $= \overline{Ba^4_1}C^4_4H^4_4O^4_4 = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60}$ exact wie beob.

48) Ich habe das Volum des Bariumformiats mit grösster Sorgfalt genau bestimmt zu 70.3. Vergleicht man es mit dem Carbonat, so ergiebt sich

$$\begin{array}{lll} \text{Bariumformiat} = BaC_2H_2O_4 & = 70.3 & \\ \text{Bariumcarbonat} = BaCO_3 & = 46.8 & \\ \hline \text{also } CH_2O & = 23.5 = 4 \times \overline{5.85}. & \end{array}$$

Die Zusammensetzung beider unterscheidet sich um CH_2O, d. i. um 4 Elementaratome; und die Volume unterscheiden sich um 4 Bariumsteren; es ist daher kein Zweifel, dass die Elemente C, H und O auch im Formiat gleiche Raumerfüllung einer Stere haben; und da ich für jedes hinzutretende CH_2 in der Zusammensetzung die Volumzunahme um 3 Steren schon bei den Silbersalzen und Kaliumsalzen nachgewiesen, so gilt das Gleiche ohne Zweifel für alle Salze der Fettsäurereihe.

Man hat daher die Volummoleküle:

7. Bariumformiat $= \overline{Ba^4_1}C^2_2H^2_2O^4_4 = 12 \times \overline{5.85} = \underline{70.20}$ w. beob.

9. Bariumacetat $= \overline{Ba^4_1}C^4_4H^6_6O^4_4 = 18 \times \overline{5.85} = \underline{105.30}$ w. beob.

11. Bariumisobutyrat $= \overline{Ba^4_1}C^8_8H^{14}_{14}O^4_4 = 30 \times \overline{5.85} = \underline{175.5}$ w. beob.

Das Propionat stellt sich nicht genau genug in die Reihe. Sein Volum müsste sein 140.4 statt 143.7 wie beob. Ich bin der Ansicht, dass ihm eine andere Stere entspricht.

Ganz entsprechend dagegen ergiebt sich das Volummolekül des gewässerten Strontiumformiats mit dem normalen Krystallwasser als $H^3_4O^2_2$; und zwar:

8. Strontiumformiat $= \overline{Sr^3_1}C^2_2H^2_2O^4_4.H^3_4O^2_2 = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60}$ wie beob.

49) Auch die Halogensalze des Strontiums und Bariums enthalten die Metallsteren mit Ausnahme des Chlorbariums, welchem die Chlorstere entspricht; dass diese = $\overline{5.4}$ ist, habe ich in Lieb. Ann. Bd. 192, S. 295—301 nachgewiesen.

Die Volume der Halogensalze des Strontiums und Bariums sind meist minder genau übereinstimmend beobachtet, doch sind ihre Volummoleküle ohne Zweifel:

20. Fluorbarium = $\overline{Ba^4_1}Fl^3_2 = 6 \times \overline{5.85} = \underline{35.10}$ nahe w. beob.
21. Fluorstrontium = $\overline{Sr^3_1}Fl^3_2 = 5 \times \overline{5.85} = \underline{29.25}$ - - -
22. Chlorbarium = $Ba^4_1\overline{Cl^6_2} = 10 \times \overline{5.4} = \underline{54.0}$ - - -
23. Chlorstrontium = $\overline{Sr^3_1}Cl^6_2 = 9 \times \overline{5.85} = \underline{52.65}$ - - -
24. Brombarium = $\overline{Ba^4_1}Br^8_2 = 12 \times \overline{5.85} = \underline{70.2}$ w. beob.
25. Bromstrontium = $\overline{Sr^3_1}Br^8_2 = 11 \times \overline{5.8} = \underline{63.8}$ nahe w. beob.
28. Jodbarium = $\overline{Ba^4_1}J^{10}_2 = 14 \times \overline{5.85} = \underline{81.9}$ - - -
29. Jodstrontium = $\overline{Sr^3_1}J^{10}_2 = 13 \times \overline{5.85} = \underline{76.0}$ - - -

Es reihen sich noch an:

26. Chlorstrontiumhydrat = $\overline{Sr^3_1}Cl^6_2H^9_{12}O^6_6 = 24 \times \overline{5.8} = \underline{139.2}$ wie beob.
27. Bromstrontiumhydrat = $\overline{Sr^3_1}Br^8_2.H^9_{12}O^6_6 = 26 \times \overline{5.8} = \underline{150.8}$ wie beob.,

in welchen $SrCl_2$ und $SrBr_2$ ihre ursprünglichen Volume haben, das Krystallwasser aber mit seiner normalen Volumconstitution als $H^3_4O^2_2$ enthalten ist. Ueberall haben Fl, Cl, Br und J ihre normalen Condensationen als Fl^1_1, Cl^3_1, Br^4_1 und J^5_1.

Es schliesst sich noch an das Bariumhypophosphit, dessen Volummolekül ist:

19. Bariumhypophosphit = $\overline{Ba^4_1}H^4_4P^4_2O^4_4 = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60}$ wie beob.,

in welchem alle Elemente ihre normale Volumconstitution haben.

50) Ich habe schon beim Bleijodat erwähnt, dass Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure isoster sind, und dass darin Br und J auf das normale Volum des Chlors condensirt sind.

Dies wird, wie durch das Bleijodat auch bestätigt durch:

30. Bariumjodat = $\overline{Ba^4_1}J^6_2O^6_6 = 16 \times \overline{5.85} = \underline{93.60}$ w. beob.
31. Bariumbromat = $\overline{Ba^8_2}Br^{12}_4O^{12}_{12}.H^3_4O^2_2 = 37 \times \overline{5.85} = 216.45 = 2 \times \underline{108.2}$ w. beob.
32. Bariumchlorat = $\overline{Ba^8_2}Cl^{12}_4O^{12}_{12}.H^3_4O^2_2 = 37 \times \overline{5.85} = 216.45 = 2 \times \underline{108.2}$ w. beob

51) Während in allen genannten Verbindungen das Barium als Ba^4_1, das Strontium als Sr^3_1 enthalten sind, haben beide Elemente im Nitrat eine andere Condensation. Wie das Blei im Nitrat als Pb^4_1 sich findet, so ist auch das Strontium als Sr^4_1 darin, und das Barium hat die Condensation Ba^6_1; die Elemente N und O aber haben je eine Stere Raumerfüllung. Bei Discussion der Nitrate stellt sich dies ausser Zweifel. Die Volumconstitution der Complexion NO_3 ist in allen Nitraten $= N^1_1 O^3_3$, was ich hier nur angeben kann. Nun hat man die Volummoleküle:

17. Strontiumnitrat $= \overline{Sr^4_1 N^2_2 O^6_6} = 12 \times \overline{5.85} = \underline{70.20}$ w. beob.

18. Bariumnitrat $= \overline{Ba^6_1 N^2_2 O^6_6} = 14 \times \overline{5.85} = \underline{81.90}$ - -

52) Von der Reihe Barium-Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amyl-Sulfat sind nur die Volume des Aethyl-, Isobutyl- und Amyl-Sulfats unmittelbar durch die Bariumstere ohne Rest theilbar. Das Methyl- und Propyl-Sulfat haben offenbar eine andere Stere, auf welche ich hier jedoch nicht eingehen kann.

Nimmt man für die 3 ersteren die beobachteten Mittelwerthe, so ergiebt sich:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Aethylsulfat} = 204.8\\ \text{Isobutylsulfat} = 274.3\end{array}\right\}\text{Diff.} = 70.5 = 2 \times 35.2$$
$$\left.\begin{array}{l}\text{Isobutylsulfat} = 274.3\\ \text{Amylsulfat} = 310.4\end{array}\right\}\text{Diff.} = 36.1.$$

Die Differenz ist für eine Zunahme der Zusammensetzung um $C^2_2 H^4_4 = 6 \times \overline{5.85} = 35.1 = 6$ Bariumsteren; sie ist nicht 33, wie Clarke annimmt, der die dankenswerthen, in seinem Laboratorium ausgeführten Beobachtungen für viel minder gut und genau erachten muss, als sie wirklich sind, wenn seine Auffassung statthaft sein soll

Vergleicht man diese Bariumsalze, soweit es angeht, mit den entsprechenden Kaliumsalzen, so ergiebt sich, dass das Bariumsalz ebensoviele Bariumsteren als das entsprechende Kaliumsalz Kaliumsteren hat. Es folgt hieraus, dass das Barium das nämliche Volum hat, wie das Kalium, oder dass darin Ba^6_1 enthalten ist, wie K^6_3. Das Barium ist also in diesen Salzen, wie im Nitrat als Ba^6_1, und die Volummoleküle werden:

13. Bariumäthylsulfat $= \overline{Ba^6_1 C^4_4 H^{10}_{10} S^4_2 O^6_8 . H^3_4 O^2_2} = 35 \times \overline{5.85}$ $= \underline{204.75}$ wie beob.

15. Bariumisobutylsulfat $= \overline{Ba^6_1 C^8_8 H^{18}_{18} S^4_2 O^6_8 . H^3_4 O^2_2} = 47 \times \overline{5.85}$ $= \underline{274.95}$ wie beob.

16. Bariumamylsulfat $= \overline{Ba^6_1 C^{10}_{10} H^{22}_{22} S^4_2 O^6_8 . H^3_4 O^2_2} = 53 \times \overline{5.85}$ $= \underline{310.05}$ wie beob.

Die Volumconstitution der Schwefelsäure ist unverändert, wie in allen Sulfaten. Dass in diesen löslichen Salzen nicht der unlösliche

Baryt = $\overline{Ba}^{4}_{1}S^{2}_{1}O^{8}_{4}$ sich finden, und das Barium also nicht als Ba^{4}_{1} darin enthalten sein werde, ist von vornherein zu erwarten.

Auch diese Bariumsalze sind einfach das schwefelsaure Barium = $\overline{Ba}^{6}_{1}S^{2}_{1}O^{8}_{4}$, entsprechend dem Kaliumsulfat = $\overline{K}^{6}_{2}S^{2}_{1}O^{8}_{4}$, in welchem die Hälfte des Bariums respective durch Aethyl = $C^{2}_{2}H^{5}_{5}$, Isobutyl = $C^{4}_{4}H^{9}_{9}$ u. s. w. ersetzt ist.

Karlsruhe, 23. November 1878.

---

562. Alonzo L. Thomsen: Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Epichlorhydrin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXII.]
(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Das Chloratom im Epichlorhydrin ist gegen cyansaure Salze ausserordentlich stabil und kann weder durch das Silber- noch durch das Kaliumsalz herausgenommen werden. Silbercyanat ist auf Epichlorhydrin ohne alle Einwirkung; das Kaliumcyanat wirkt allerdings ein, aber das Chloratom wird in dieser Reaction nicht angegriffen. Der gebildete Körper ist gleichwohl von einigem theoretischen Interesse, und ich erlaube mir daher, der chemischen Gesellschaft einige Versuche vorzulegen, welche ich über die Wechselwirkung zwischen Epichlorhydrin und Kaliumcyanat angestellt habe.

Die Darstellung des in dieser Reaction entstehenden Körpers geschieht am besten in folgender Weise: 50 g Epichlorhydrin werden in eine Lösung von 50 g Kaliumcyanat in ½ Liter Wasser eingetragen, und die Mischung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, bis das Epichlorhydrin verschwunden, und sein chloroformähnlicher Geruch durch den des Ammoniaks ersetzt ist; nach Verlauf von ½ bis ¾ Stunden pflegt diese Veränderung eingetreten zu sein. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Substanz, vermischt mit einer kleinen Menge unorganischer Materie, aus. Ein bis zwei Krystallisationen aus absolutem Alkohol und endlich aus heissem Wasser, worin der Körper ziemlich löslich ist, genügen, um ihn von allen Verunreinigungen zu befreien. Man erhält die Substanz in grossen, wohlausgebildeten, farblosen Prismen, welche bei 106° schmelzen, aber nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche zu der Formel $C_4H_6NClO_2$ führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_4	48	35.42	35.22	—	—	—
H_6	6	4.43	4.69	—	—	—
N	14	10.33	—	10.54	—	—
Cl	35.5	26.20	—	—	26.26	25.76
O_2	32	23.62	—	—	—	—
	135.5	100.00.				

Die Reaction besteht darnach in der einfachen Addition eines Mol. Cyansäure an ein Mol. Epichlorhydrin und kann am besten durch die Annahme folgender Umsetzungsgleichung erklärt werden:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH \cdots O \\ CH_2 \cdots \end{array} + HNCO = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH - O \cdots \\ CH_2 \cdots NH \cdots CO. \end{array}$$

Die Substanz würde also als ein Derivat der Carbaminsäure aufzufassen sein, in welchem das zweiwerthige Radical Monochlorpropylen an die Stelle von einem Atom Wasserstoff in der Carboxylgruppe und einem Atom Wasserstoff der Amidogruppe eingetreten ist.

Diese Verbindung ist ausserordentlich beständig gegen Wasser und kann damit in einem zugeschmolzenen Rohre ohne Veränderung bis 150° erhitzt werden. Heisse, concentrirte Salzsäure zersetzt sie unter gewöhnlichem Druck ebenfalls nicht, aber vollständig beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre auf 150°. Die Zersetzungsprodukte sind Kohlensäure, Salmiak und eine wenig einladende Substanz, welche nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. Eine warme, verdünnte Lösung von Kalihydrat zersetzt die Verbindung in Chlorkalium, Kaliumcarbonat, Ammoniak und eine Substanz, welche mit der durch die Einwirkung conc. Salzsäure erhaltenen grosse Aehnlichkeit hat. Die Einwirkung wässerigen Ammoniaks im zugeschmolzenen Rohr verläuft wie die des fixen Alkalis. Es bilden sich Ammoniumcarbonat, Ammoniumchlorid und derselbe unerquickliche, harzige Körper als einzige Produkte der Reaction.

Acetverbindung. Das Vorhandensein einer Imidgruppe in dem Körper $C_4H_6NClO_2$ wird wahrscheinlich gemacht durch die Bildung einer Acetverbindung. Man erhält diese durch mehrstündiges Erhitzen des ursprünglichen Körpers mit Essigsäureanhydrid in einem verschlossenen Rohre auf 180°. Beim Ausgiessen des Inhalts in kaltes Wasser scheidet sich die Acetverbindung aus und kann durch Krystallisation aus heissem Wasser leicht gereinigt werden. Sie erscheint dann in schönen Krystallen, welche bei 79° schmelzen und sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, aber schwierig in kaltem lösen.

Die Analyse gab Zahlen, welche zu der Formel

$$C_6H_8NClO_3 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH \cdots O \cdots CO \\ CH_2 \cdots N \cdots \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C_2H_3O \end{array}$$

führen, wie folgende Analysen zeigen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	40.56	40.60	—
H_8	8	4.51	4.85	—
N	14	7.89	—	—
Cl	35.5	20.00	—	19.84
O_3	48	27.04	—	—
	177.5	100.00		

Einwirkung von Anilin. Die Einwirkung von Anilin ist einigermassen interessant, insofern als man die Bildung von Carbanilid, welche thatsächlich stattfindet, unter den gegebenen Bedingungen kaum hätte erwarten sollen. 10 g des Produkts der Einwirkung des Kaliumcyanats auf Epichlorhydrin wurden mit 21 g Anilin in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben im Oelbad einige Stunden auf 170° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einer gelblichen Masse, welche sich leicht in Alkohol löste. Beim Eintragen der alkoholischen Lösung in sehr verdünnte Salzsäure, wurde eine weisse Substanz gefällt. Diese wurde darauf, nach gutem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit destillirtem Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen, schönen Krystalle waren unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt lag bei 232° (uncorr.), d. h. etwa 3° niedriger als der Schmelzpunkt des Carbanilids, wie ihn H. L. Buff [1]) angiebt. Die Analyse entfernte jedoch jeden Zweifel an der Identität beider Körper. Der Formel des Carbanilids $C_{13}H_{12}N_2O$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C_{13}	156	73.59	73.31
H_{12}	12	5.66	5.92
N_2	28	13.21	—
O	16	7.54	—
	212	100.00.	

In der Hoffnung, einen näheren Einblick in obige Reaction zu gewinnen, wurde das salzsäurehaltige Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz eines Alkalis fiel ein dickes, schweres Oel, welches, von Anilin durch Destillation mit

[1]) Buff, diese Berichte II, 499.

Wasserdampf befreit, als eine theerartige, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Masse erhalten wurde. In verdünnter Salzsäure löste sie sich leicht auf und wurde durch Alkali unverändert wieder ausgefällt. Da alle Versuche, sie in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, oder ein Platinsalz zu erhalten, ohne Erfolg blieben, war ich nicht im Stande, den Körper einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Correspondenzen.

563. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Heft 4) berichten die HH. C. Neubauer und E. Borgmann in einer Abhandlung über die quantitative Bestimmung des Glycerins im Wein, dass die Methode von E. Reichardt kein reines Glycerin liefere. Nach Reichardt soll nämlich der Wein zum Extract abgedampft, mit gebranntem und gelöschtem Kalk bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann vorsichtig zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit 90 pCt. Weingeist ausgekocht werden. Der weingeistige Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten nicht, wie Reichardt angegeben, reines Glycerin, sondern neben diesem einen durch Aetherweingeist fällbaren Stoff, dann noch stickstoffhaltige Substanzen. Gleichwohl kann nach dieser Methode ein nicht zu kleiner Zusatz von Glycerin erkannt werden.

Hr. H. Vogler hat die Zusammensetzung des käuflichen, kohlensauren Ammoniums und des beim Liegen desselben an der Luft zurückbleibenden Pulvers ermittelt. Das sog. Sesquicarbonat hat die Zusammensetzung

$$NH_4HCO_3 + CO\begin{cases} NH_2 \\ ONH_4 \end{cases},$$

es ist demnach eine molekulare Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammonium. Der Verwitterungsrückstand dieses Carbonats ist lediglich saures Carbonat NH_4HCO_3. Hr. Vogler macht darauf aufmerksam, dass dieses Bicarbonat nicht luftbeständig ist, sondern allmählig verdunstet.

Die HH. A. Link und R. Möckel haben die Empfindlichkeit der verschiedenen Reactionen zum Nachweis der Blausäure einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und gefunden, dass die Silberreaction (abgesehen davon, dass die Trübung bei grösseren Verdün-

nungen erst eintritt, wenn die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, dann mit Silbernitrat versetzt und schliesslich mit Salpetersäure angesäuert wird), bei einer Verdünnung von 1 : 250000 nicht mehr wahrnehmbar ist. Die Berlinerblaureaction wird zweifelhaft schon bei einer Verdünnung von 1 : 50000. Die Rhodanreaction (Versetzen der Flüssigkeit mit Schwefelammonium und Abdampfen auf dem Wasserbade nach Zusatz von einem Tropfen Natronlauge etc.) war noch deutlich wahrnehmbar bei einer Verdünnung 1 : 4000000; die Guajackupferreaction bei 1 : 3000000, die Jodstärkereaction etc., nur bei nicht zu starken Verdünnungen, wie die Silberreaction.

Hr. H. Bornträger schlägt einen neuen Indicator für die Alkalimetrie und Acidimetrie vor, nämlich Apfelsinentinctur. Dieselbe erhält man durch Extrahiren frischer Apfelsinenschalen mit Weingeist und Versetzen des Extracts mit einem gleichen Volum Aether, wodurch sich der neue Indicator als schwere gelbe Flüssigkeit abscheidet. Derselbe liefert mit Wasser vermischt eine farblose Flüssigkeit, wird durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien aber citronengelb gefärbt. Ein Gehalt der zu titrirenden Flüssigkeiten an Ammoniumsalzen übt auf die Genauigkeit der Titration keinen Einfluss, dagegen ist der Indicator bei Gegenwart von freiem Ammoniak unbrauchbar.

Hr. R. Fresenius theilt mit, dass der alkalisch reagirende Bestandtheil der Hunyadi János-Bittersalzquellen bei Pest nicht Natriumbicarbonat, sondern Magnesiumbicarbonat sei. Er hat, um Beweise dafür zu liefern, Lösungen von Natrium- und von Magnesiumbicarbonat in ihrer Reaction auf Curcuma verglichen mit der der Bittersalzquellen und letztere übereinstimmend gefunden mit Magnesiumbicarbonatlösung. Auch beim Kochen verhält sich eine Magnesiumbicarbonatlösung, welche mit Magnesiumsulfat versetzt ist, wie das Wasser der Bittersalzquellen.

Hr. R. Fresenius schlägt zur Werthbestimmung des Zinkstaubs vor, denselben mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen und die Menge des entwickelten Wasserstoffs nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd als Wasser zu wägen.

Im Journal für praktische Chemie (No. 15. 16) befindet sich eine längere Abhandlung des Hrn. S. M. Jörgensen über Kobaltammoniakverbindungen, welche, wie er angiebt, nur als erster Abschnitt einer grösseren Untersuchung zu betrachten ist, und in welcher er nachweist, dass bei den Purpureokobaltsalzen zwei Aequivalente des negativen Radicals fester gebunden sind als die anderen vier. Reibt man Purpureokobaltchlorid (1 Mol.) mit concentrirter Schwefelsäure (12 Mol.) zusammen, setzt nach beendeter Einwirkung zur Masse auf je 5 g angewendeten Chlorids 40 g Wasser von ca. 70° und filtrirt schnell, so setzen sich beim Erkalten dunkelviolette, blanke Prismen ab von der Zusammensetzung $[Co_2Cl_2(NH_3)_{10}(SO_4H)_3]_2SO_4$. Dieses Salz, das saure Chloropurpureokobaltsulfat, giebt,

ebenso wie die folgenden, in der Kälte mit Silbernitrat keine Chlorreaction. Durch Wasser wird es oberflächlich unter Bildung des neutralen Salzes zersetzt. Durch kalte, verdünnte Salzsäure wird aus seiner Lösung in warmem Wasser sofort Purpureokobaltchlorid, durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Wasserstoffplatinchlorid die entsprechenden Chloropurpureokobaltsalze niedergeschlagen. Durch Zusammenreiben von 1 Mol. Purpureokobaltchlorid mit etwa 6 Mol. Schwefelsäure, Verdünnen mit je 50 g Wasser von 70° für 5 g des Chlorids erhält man neutrales Chloropurpureokobaltsulfat und zwar ein wasserhaltiges $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2 + 4H_2O$, welches tief purpurrothe, blanke, schnell verwitternde Prismen bildet, bei gewöhnlicher Temperatur in 133 Th., leichter in heissem Wasser sich löst, beim Erkalten der heissen Lösung das wasserfreie Salz abscheidet und durch Kochen mit Wasser zum Theil zersetzt wird, und ausserdem wasserfreies, neutrales Sulfat, welches blanke, schwarze Krystalle bildet und sich langsamer, aber ebenso leicht löst als das wasserhaltige Salz. Das Chloropurpureokobaltnitrat $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4$ wurde entweder durch Fällen des Sulfats mit Salpetersäure oder durch Zerreiben des Chlorids mit wenig verdünnter Schwefelsäure, Lösen in 50° warmem Wasser und Eingiessen der filtrirten Lösung in eiskalte starke Salpetersäure dargestellt. Es ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. Das Chloropurpureokobaltbromid $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}Br_4$, durch Fällung aus dem Sulfat mittelst Bromnatrium erhalten, krystallisirt in violettrothen, octaëdrischen Formen. Das Jodid $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}J_4$ bildet bräunlich violette Octaëder. Mit Jod-Jodwasserstoffsäure liefert es ein Perjodid. Die Quecksilberchloriddoppelverbindung enthält $6HgCl_2$, das Quecksilberbromiddoppelsalz ist $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}Br_4 . 4\frac{1}{2}HgBr_2$, das Jodiddoppelsalz $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}J_4 + 4HgJ_2$ und $+ 2HgJ_2$ *zusammengesetzt.* Das Platinbromiddoppelsalz $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}Br_4 . 2PtBr_4$ ist ein gelbbrauner, glänzender, krystallinischer Niederschlag. Die Kieselfluorverbindung $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}F_4 . 2SiF_4$ bildet violettrothe, diamantglänzende, dichroitische, rhombische Blättchen und ist namentlich in verdünnter Flusssäure sehr schwer löslich. Hr. Jörgensen glaubt daher, dass die Chloropurpureosalze geeignet sein werden, um geringe Mengen Kieselsäure neben viel Flusssäure nachzuweisen. Das Dithionat $Co_2Cl_2(NH_3)_{10} . (S_2O_6)_2$ ist ein in spitzen Nadeln sich ausscheidender, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Das Hyposulfit ist ein leicht zersetzbarer Niederschlag, das Chromat ein fast vollkommen unlöslicher, ziegelrother Niederschlag. Das Carbonat wird aus dem Chlorid mittelst Silbercarbonat erhalten. Es muss sofort abfiltrirt und mit Weingeist bis zur beginnenden Trübung versetzt werden, sonst geht es in Roseokobaltverbindung über. Beim Stehen scheidet es sich in violettrothen, glänzenden Blättern ab, ent-

hält $9H_2O$ und verwittert sehr leicht, indem es alles Krystallwasser verliert. Das verwitterte Salz giebt, in wenig Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt ein Carbonat mit einem Mol. Wasser. Das schon früher mehrfach dargestellte Oxalat hat die Zusammensetzung $Co_2Cl_2(NH_3)_{10}(C_2O_4)_2$. Es muss in der Kälte oder höchstens in mässiger Wärme dargestellt werden. Das saure Tartrat, welches mittelst Silbertartrat wie das Carbonat, oder aus dem Carbonat mit Weinsäure darstellbar ist, krystallisirt in violettrothen Nadeln, welche $5H_2O$ enthalten. Ausserdem sind noch dargestellt und analysirt worden das saure und das neutrale Pyrophosphat, endlich das Phosphormolybdat.

Hr. Jörgensen theilt ferner mit, dass es ihm gelungen sei, durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung des Chromchlorürs und durch Kochen der Lösung mit Salzsäure das Chloropurpureochromchlorid $Cr_2Cl_2(NH_3)_{10}Cl_4$ darzustellen. Es ist schwer löslich, wird aus seiner wässerigen Lösung durch verdünnte Salzsäure völlig gefällt, giebt mit concentrirter Salpetersäure carminrothes Nitrat $Cr_2Cl_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4$, mit Kieselflussäure das Siliciumfluorid u. s. w. Auch die Roseo- und Luteoverbindungen existiren nach seiner Angabe.

Hr. W. Odermatt hat die Menge des bei der Fäulniss der Eiweisskörper entstehenden Phenols und das Mengenverhältniss desselben zu dem des Indols sowohl bei verschiedenen Eiweissorten als auch bei verschieden langer Dauer der Fäulniss bestimmt. Er hat Eieralbumin, Ochsenpankreas, Bluteiweiss, Muskelfleisch und Blutfibrin untersucht. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Menge des entstehenden Indols in den ersten 8—12 Tagen zunimmt, bei längerer Dauer der Fäulniss aber abnimmt, was er der Verflüchtigung des Indols zuschreibt, während die Menge des Phenols fortdauernd zunimmt. In der Meinung, das Phenol könne aus dem Indol sich bilden, liess Verfasser Indol selbst mit Pankreas faulen, konnte jedoch im Fäulnissprodukt kein Phenol nachweisen.

Hr. E. Obach giebt eine Methode zur Auffindung und oberflächlichen Bestimmung des Schwefels im Schwefelkohlenstoff, welche in der verschiedenen Empfindlichkeit der Metalle gegen den gelösten Schwefel beruht. Man bringt zunächst ein Stückchen frisch gereinigten, weichen Kupferdrahts in den Schwefelkohlenstoff; wird dasselbe sofort geschwärzt, so bringt man ein Plättchen blanken Silbers hinein. Wird dieses innerhalb weniger Minuten geschwärzt, so enthält der Schwefelkohlenstoff ca. 200 g Schwefel im Liter, wird es erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde gefärbt, ca. 100 g, nach einer Stunde ca. 25 g, nach mehreren Stunden ca. 10 g. Wird das Kupfer nach wenigen Secunden geschwärzt, so sind ca. 1 g S im Liter CS_2 enthalten, bei Schwärzung nach $\frac{1}{2}$ Minute ca. 0.1 g, nach Stunden ca. 0.01 g. In allen diesen Lösungen

bringt Quecksilber sofort eine schwarze Fällung hervor. Dagegen setzt sich kein schwarzes, pulveriges Schwefelquecksilber ab, sondern wird die Oberfläche des Quecksilbers braun gefärbt, wenn im Liter CS_2 1—0.1 mg S, deutlich gelb, wenn 0.01—0.001 mg, und schwach gelblich gefärbt, wenn 0.0001 — 0.00001 mg S im Liter enthalten ist. Die Empfindlichkeit des Queckeilbers gegen Schwefel soll die des Natriums im Spectroskop erreichen. Dagegen ist das Quecksilber nur im Stande, den freien Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff zu entfernen, nicht aber die übelriechenden, senfölartigen Schwefelverbindungen.

Hr. Obach hat auch die Empfindlichkeit des Queckeilbers und anderer Metalle gegenüber in Schwefelkohlenstoff gelöstem Selen studirt und die Grenze für Hg bei einem Gehalt von 1 mg Se im Liter CS_2 gefunden.

Hr. Fr. Schaffer hat Versuche über die Ausscheidung des Phenols im thierischen Körper angestellt. Etwas mehr als 60 pCt. des Phenols werden durch den Harn wieder ausgeschieden, die fehlenden 40 pCt. werden im Organismus verändert und wie das Phenol selbst als Aetherschwefelsäuren abgeschieden. Ueber die Natur dieser Veränderung hat er noch nicht Aufschluss erhalten können.

Hr. M. Nencki hat gefunden, dass Acetophenon im Organismus in Hippursäure übergeführt wird.

Hr. E. v. Meyer bestätigt durch neuere Versuche die Angaben Horstmann's, dass von Gemengen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff das Verhältniss des verbrannten Sauerstoffs zum verbrannten Kohlenoxyd nicht sprungweise, sondern allmählig sich ändere.

Hr. Merril giebt an, dass sich zur Darstellung von Brommethyl amorpher Phosphor besser eigne. Das Brommethyl siedet bei 4.5—5.5° und hat das spec. Gew. 1.732 bei 0°. In reinem Zustande erstarrt es noch nicht bei —20°. Mit Wasser bildet es ein Hydrat, welches bei +4° noch fest ist, bei 5° sich zersetzt und eine Verbindung von CH_3Br mit ungefähr 20 H_2O sein soll.

---

564. R. Gerstl, aus London, den 13. November 1878.

Die Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 7. d. M. brachte uns die folgenden Mittheilungen:

C. R. A. Wright und A. P. Luff, „Untersuchungen in chemischer Dynamik". Bei einer früheren Gelegenheit [1]) wurde nachgewiesen, dass die Temperatur, bei welcher Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenstoff (in Form feiner Holzkohle) auf Kupferoxydul und

[1]) Diese Berichte X, 2052.

Kupferoxyd bezüglich einzuwirken anfangen, nahezu ein und dieselbe ist, vorausgesetzt, dass der Aggregatzustand der beiden Metalloxyde ein gleichartiger ist. Diese Regel trifft, wie die Verfasser finden, auch bei den Eisenoxyden zu. Reines Eisenoxyd, Fe_2O_3, wird durch gleiche Mengen von bezüglich Kohlenoxyd und Kohlensäure bei Rothgluth zu einer Verbindung, welche höchst nahe die Formel FeO besitzt, reducirt; der im Laufe achtstündiger Operation sich ergebende Körper ist in Wirklichkeit der Formel $Fe_{16}O_{17}$ gemäss zusammengesetzt, und diese Zusammensetzung bleibt, selbst wenn der Reductionsprocess weitere acht Stunden betrieben wird, unverändert.

Vergleichsweise Bestimmungen ergaben für künstlich bereitetes, ganz reines Eisenoxyd, aus bei Walzwerken abfallenden Oxydschuppen gewonnenes Eisenoxyduloxyd, und das obenerwähnte $Fe_{16}O_{17}$ die folgenden Anfangstemperaturen der Einwirkung:

Reductionskörper	Fe_2O_3 *	präc. Fe_2O_3	Fe_3O_4	$Fe_{16}O_{17}$
CO	202	220	200	275
H	260	245	290	305
C	430	430	450	405

* erhalten durch Calciniren von $FeSO_4$.

Die Bildungswärme aller Eisenoxyde ist daher für constante Mengen von Sauerstoff so ziemlich dieselbe. J. Thomsen giebt für die Bildungswärme von $FeO . H_2O$ und $Fe_2O_3 . 3H_2O$ bezüglich 68280 und 63710 für je 16 Gewichtstheile Sauerstoff an.

Magnetoxyd, das einmal flüssig gewesen, und dem etwas Titanoxyd beigemengt ist (Eisensand von Neuseeland), ist schwerer zu reduciren als der poröse Eisenhammerschlag.

Die Entbindung von Sauerstoff beim Erhitzen von Manganperoxyd würde vermuthen lassen, dass die Bildungswärme von MnO_2 bedeutend geringer als die von einem niedrigeren Oxyde sein müsse. J. Thomsen findet für $MnO . H_2O$ und $MnO_2 . H_2O$ bezüglich 94770 und 58140 für je 16 Gewichtstheile Sauerstoff. Die Reductionstemperaturen einiger Manganoxyde sind:

Zusammensetzung:	Mn_7O_{13}	$Mn_{15}O_{28}$	Mn_5O_7	Mn_3O_4	MnO
Phys. Beschaffenheit:	Amorph	Kryst.	Amorph	Amorph	Amorph
Anfangswirkung für CO:	unter 15	87	97	240	Keine Wirkung bei 600
- - H:	145	190	240	255	
- - C:	260	390	410	430	
Erste Entbindung von O:	260	390	Weissgluth	Selbst nicht bei Weissgluth	

Das Oxyd Mn_7O_{13} wurde durch Erwärmen von Kaliumpermanganat mit Salpetersäure dargestellt; bei 100° getrocknet, hatte es die Zusammensetzung $Mn_{21}O_{39} . 5H_2O$; beim Erwärmen auf 200° wurde es wasserfrei ohne Verlust von Sauerstoff. Niederschlagen reiner Manganchlorid-

lösung mittelst Aetzkali und Digeriren in der Kälte mit einem Ueberschuss von Brom gab ein Oxyd, das, bei 100 getrocknet, nach der Formel $Mn_{11}O_{20}.4H_2O$ zusammengesetzt war. Die Verbindung $Mn_{15}O_{28}$ war ein natürlicher, fein krystallinischer Pyrolusit. Rösten von kohlensaurem Manganoxydul bei Rothgluth gab Mn_5O_7; dieses ging bei lang fortgesetztem Calciniren über einer intensiven Gasgebläseflamme in Mn_3O_4 über; durch Erhitzen von Mn_3O_4 in einem Strome von Wasserstoffgas wurde das MnO bereitet. Die Verfasser beobachteten, dass beim Erhitzen von $MnCO_3$ oder präcipitirtem MnO_2 im Platintiegel über einer gewöhnlichen, grossen Bunsenflamme stets eine sauerstoffreichere Verbindung, als die Formel Mn_3O_4 erfordert, entsteht; nur durch mehrstündiges Glühen erstgenannter Verbindung bis zur Weissgluth in einer Gasgebläseflamme kann man der Bildung von Mn_3O_4 sicher sein.

Das Verhalten einiger Bleioxyde gegen die obenerwähnten Reductionsmittel ist den bisher angeführten Fällen analog.

Zusammensetzung:	PbO	Pb_5O_6	$Pb_{11}O_{21}$
Anfangstemperatur für CO:	160—185	200	80
- - H:	190—195	230	140
- - C:	415	330	260
Erste Entbindung von O:	—	über 360	260.

Die Ergebnisse mit Nickel und Kobalt waren gleichfalls in demselben Sinne.

Zusammensetzung (angenommen als wasserfrei)	CoO	$Co_{12}O_{19}$	NiO	Ni_9O_{11}
Reduction durch CO	155	unterhalb 11	120	30
- - H	165	110	220	65
- - C	450	260	450	145
Erste Entbindung von O	—	260	—	145.

In keinem einzigen Falle fand sich eine Ausnahme zu der Regel, dass die Wirkungstemperatur von CO unterhalb jener von H liegt, und die Anfangstemperatur dieser letzteren unterhalb jener von C, und die Verfasser wiederholen daher ihre früher ausgesprochene Ansicht, dass je grösser im algebraischen Sinne die bei der Reduction eines Metalloxydes stattfindende Wärmeentwickelung, um so niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Einwirkung in den ersten Minuten wahrnehmbar ist.

Nebenergebniss in diesen Untersuchungen war die Beobachtung, dass die Bildung eines Carbonates bei Behandlung eines Peroxydes mit Kohlenoxyd nicht immer auf directer Combination beruht, sondern dass dieselbe in zwei Stadien vor sich geht; erst entsteht Kohlensäure, — $PbO_2 + CO = PbO + CO_2$, und diese verbindet sich nachher mit dem niedrigeren Metalloxyde, — $PbO + CO_2 = PbCO_3$. Manganoxydul und Kohlensäure vereinigen sich nur in nascirendem Zustande.

M. Kuhara, „Rother Farbstoff von *Lithospermum Erytrorhizon.*" Die Wurzel dieser Pflanze kommt im Handel in aussen violettfarbigen, innen gelblich-weissen Klumpen vor. Früher wurde dieselbe zur Bereitung von Tokio-Violett gebraucht, das seit einigen Jahren durch Anilin verdrängt worden ist. Ausziehen mit schwach angesäuertem Alkohol, Eindampfen der Lösung, Niederschlagen mittelst Bleiacetat u. s. w. liefert den Farbstoff als dunklen, amorphen Körper von grün-metallischem Glanz, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, aber nahezu ganz unlöslich in Wasser und von schwach saurer Reaction. Die analytischen Zahlen gaben die Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$.

H. J. H. Fenton, „Wirkung von Hypochloriten und Hypobromiten auf einige Stickstoffverbindungen." Carbaminsaures Ammoniak wird von beiden Reagentien rasch angegriffen; allein die erstere Verbindung macht, wie bei Harnstoff, nur eine Hälfte des Stickstoffs frei. Chinidin giebt an beide zwei Drittel des Stickstoffs ab, während Biuret durch das Hypochlorit ein Drittel, durch das Hypobromit zwei Drittel Stickstoff verliert.

F. von Müller und L. Rummel, „Notiz über zwei neue Pflanzenalkaloïde." Die Rinde von *Alstonia constricta* giebt an Alkohol Alstonin ab, eine orangegelbe, bitter schmeckende Masse, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur schwer löst. Sie schmilzt unterhalb 100°; in dünnen Lösungen zeigt sie starke, blaue Fluorescenz.

Duboisin ist eine flüchtige Base, die aus den Blättern von *Duboisia myoporides* auf ähnliche Weise wie Nicotin aus Tabaksblättern extrahirt wird. Sie erscheint als gelbliches Oel, leichter als Wasser, hat stark narkotischen Geruch, alkalische Reaction, ist in Alkohol, Aether und ein wenig auch in Wasser löslich und wird von Platinchlorid, Pikrinsäure oder phosphomolybdänsaurem Natron nicht niedergeschlagen.

C. Rammelsberg, „Bestimmung von Lithiumoxyd mittelst Natriumphosphat." Dürfte wohl vom Verfasser selbst in Berlin mitgetheilt werden.

Frankland und Dobbin, „Notiz über die Constitution der bei der Darstellung von Zinkäthyl auftretenden Olefine." Verfasser hofften Aethyliden, $CH.CH_3$, zu isoliren, aber ihre Hoffnung wurde nicht erfüllt.

L. T. Wright, „Vorkommen gewisser Stickstoffoxyde in den Produkten der Leuchtgas- und Wasserstoffverbrennung." Aus einer Reihe von Untersuchungen ergab sich mit Sicherheit, dass wenn Leuchtgas und Wasserstoff vor der Verbrennung von Ammoniak frei gemacht wurden, und wenn die zur Verbrennung gebrauchte, atmosphärische

Luft gleichfalls ammoniakfrei war, in den Verbrennungsprodukten sich weder Salpetersäure noch Salpetrigsäure vorfanden. Verfasser verwirft daher die Ansicht, derzufolge die erwähnten Stickstoffoxyde, wenn sie bei Gasflammen auftreten, ihren Stickstoff aus der Atmosphäre erhielten.

J. B. Hannay, „Wirkung von Brom auf Schwefel.“ Beim Destilliren dieser zwei Elemente kann durch Reguliren beinahe irgend welche beliebige Verbindung Beider gewonnen werden. Es ist bemerkenswerth, dass der Rückstand in der Retorte nie ganz frei von Brom wird.

Mills und Thomson, „Verhalten von Seide gegen Rosanilin.“ Gleich grosse Stücke von weisser Seide wurden in einer Lösung von Rosanilinacetat während verschiedener Zeitperioden, aber unter sonst gleichen Umständen, liegen gelassen, und wurde nach dem Herausnehmen derselben die Stärke der Flüssigkeit bestimmt. Die Verfasser kamen unter anderm zu dem Schlusse, dass die Erschöpfung einer Magentakufe bei gewöhnlicher Temperatur in Perioden von 4 Tagen im Verhältnisse von Zinseszinsen vor sich geht, und dass die Erschöpfung durch Anwesenheit von Chlornatrium oder Chlorkalium verzögert wird.

Einer kurzen Notiz in den *Chem. News* zufolge hat A. H. Church eine grössere Menge Chlorophyll, das nach längerem Aufbewahren braun geworden war, mit Zinkstaub der Destillation bei 100° unterworfen; ein bräunliches Oel ging über, und der Rückstand in der Retorte, der schön grün gefärbt erschien, erwies sich als wiederhergestelltes Chlorophyll.

Gestern hielt Prof. Wurtz in der Royal Institution den zum ehrenden Andenken an Faraday gestifteten Vortrag. Gegenstand der Vorlesung war „*La constitution de la matière dans l'état gaseux*,“ und wie ein Brennspiegel zerstreute Strahlen in einem Punkt zu sammeln vermag, so wusste der mit Enthusiasmus erfüllte Redner alle die auf die innere Natur des Stoffes sich beziehenden Arbeiten — die experimentalen von Faraday bis auf Pictet und Cailletet, die theoretischen von Bernouilli bis auf Clausius und Clerk Maxwell — zusammenzufassen und als ein in scharfen Linien gezogenes Gesammtbild wiederzugeben. Am Schlusse des oft durch lauten Beifall unterbrochenen Vortrages überreichte der Präsident der Chemischen Gesellschaft dem Vortragenden die in Palladium geschlagene, Faraday's Bildniss tragende Medaille.

565. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 13./25. November.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 2./14. November 1878.

Hr. Menschutkin verliest eine „die Aetherification tertiärer Alkohole und Phenole" besprechende Abhandlung. Der Entstehungsprocess essigsaurer Aether tertiärer Alkohole beim Erhitzen molekularer Mengen der Säure und der Alkohole weicht in einigen Stücken von demjenigen der primären und secundären ab. Nur in den ersten Stunden verläuft ihre Aetherification unter gleichen Bedingungen; später treten Anomalien auf. Die Reactionsprodukte bestehen nicht mehr nur aus Säure, Alkohol, Wasser und Ester, sondern es gesellen sich zu ihnen noch Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. So hat Hr. Menschutkin die Entstehung von Isobutylen, und zwar in beträchtlicher Quantität, beim Erhitzen molekularer Mengen Essigsäure und Trimethylcarbinol auf 154° constatiren können. Seine Versuche haben nämlich Folgendes ergeben:

0.2455 g des Gemisches haben nach 144stündigem Erhitzen 23 ccm Isobutylen bei 17° und 757.8 mm geliefert;

0.1565 g nach 72stündigem 14.5 ccm bei 17° und 750.1 mm;

0.313 g nach 96stündigem 28 ccm bei 17° und 750.1 mm;

0.2778 g nach 144stündigem 26.5 ccm bei 17.5° 750 mm.

Reducirt man die Volumina auf 0° und 760 mm Druck, so werden folgende Werthe, welche die Anzahl der aus je 0.1 g des Gemisches entstehenden ccm Isobutylens ausdrücken, erhalten:

Stunden . . .	72	96	144
ccm Isobutylen	—	—	8.62
	8.44	8.15	8.69.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass bei der gegebenen Temperatur nicht die ganze Menge des Esters[1]) in Kohlenwasserstoff und Säure zerfällt, sondern dass die Menge des entstehenden Isobutylens beschränkt ist. In Folge der Isobutylenbildung wird aber der normale Reactionsverlauf zwischen Säure und Alkohol in Störung gebracht. Während nämlich beim normalen Aetherificationsgange die Menge der rückständigen Säure zu der des Alkohols, wie des entstehenden Esters zu der des gebildeten Wassers in jedem Momente der Action in molekularem Verhältnisse steht, ist das Verhältniss der Mengen dieser Substanzen zu einander in dem in Rede stehendem Falle complicirter. Das Verhältniss derselben nach dem Erschöpfen der Reaction kann durch eine Gleichung veranschaulicht werden.

[1]) Durch specielle Experimente hat Hr. Menschutkin sich überzeugt, dass weder Trimethylcarbinol noch Diäthylmethylcarbinol bei andauerndem Erhitzen auf 154° zersetzt werden und folgert daraus, dass die Entstehung der Kohlenwasserstoffe auf Kosten der Esterzersetzung vor sich gehe.

100 Theile einer Mischung molekularer Mengen Essigsäure und Trimethylcarbinol enthalten:

44.77 Theile Säure
55.23 Theile Alkohol.

Nimmt man an, die Reaction werde erschöpft, sobald 7 pCt. Säure sich in Aether umgewandelt (der Versuch ergab als Grenze im Mittel die Zahl 6.59), und aus je 1 g des Gemisches 85 ccm Isobutylen sich gebildet haben, so erhält man folgende relative Mengen der Produkte, nach derer Entstehen der Gleichgewichtszustand der Reaction erreicht wird:

41.64	Theile	Säure
6.05	-	Aether
21.35	-	Isobutylen
21.38	-	Alkohol
9.17	-	Wasser
Summe 99.59.		

Aus diesen Daten lässt sich die folgende Formel ableiten:

$$11C_2H_4O_2 + 11C_4H_{10}O = 10C_2H_4O_2 + C_2H_3(C_4H_9)O_2 + 6C_4H_8 + 4C_4H_{10}O + 7H_2O$$

Diese Gleichung lehrt, dass die Reaction der Essigsäure auf Trimethylcarbinol bei 154° unter Umständen erschöpft wird, welche von denjenigen, unter welchen die Aetherification primärer und secundärer Alkohole verläuft, sich scharf abzeichnen. Während im letzteren Falle auf je 1 Mol. des Aethers stets nur 1 Mol. Wasser gebildet wird, entstehen in dem vorliegenden Falle 7 Mol. Wasser auf je 1 Mol. $C_2H_3(C_4H_9)O_2$. Die Aetherificationsgrenze, welche unter so abnormen Umständen erreicht wird, kann aber nicht die wahre sein; sie fällt zu klein aus. Normaler verläuft die Reaction zwischen Essigsäure und Trimethylcarbinol bei 100°, es wird weniger Isobutylen gebildet und die Aetherificationsgrenze gehoben. Nach 107 tägigem Erhitzen auf 100° d. h. nach der Erschöpfung der Reaction stieg die Grenze bis auf circa 12 pCt., und wurde aus je 0.1 g des Gemisches 3.08 ccm Isobutylen erhalten. Der Gleichgewichtszustand der bei dieser Temperatur verlaufenden Reaction findet in der folgenden Gleichung Ausdruck:

$$16C_2H_4O_2 + 16C_4H_{10}O = 14C_2H_4O_2 + 2C_2H_3(C_4H_9)O_2 + 3C_4H_8 + 11C_4H_{10}O + 5H_2O.$$

Da bei 154° mehr Isobutylen entsteht als bei 100°, und da die Bildung desselben sich in beiden Fällen auf gewisse Mengen beschränkt, so folgt hieraus, dass essigsaures Trimethylcarbinol sich beim Erhitzen zersetzt.

Aehnliches Verhalten zeigen bei der Aetherification auch die anderen gesättigten, tertiären Alkohole. Ihr Aetherificationsprocess ist also complicirter, als derjenige der primären und secundären Alkohole.

Er besteht nicht nur in der Verbindung des Alkohols mit der Säure unter Wasserabscheidung zu Estern und in der Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers auf den zusammengesetzten Aether, welche hier energischer ausfällt als dort, da die relativen Mengen des Wassers und des Esters nicht molekular sind, sondern auch in der Zersetzung der Ester in Säure und Olefine und, aller Wahrscheinlichkeit nach, in der Wiedervereinigung des Kohlenwasserstoffs mit Wasser und Säure zu Alkohol und Ester. Für die Annahme des möglichen Vorsichgehens dieser beiden letzten Processe sprechen die bekannten Thatsachen der Alkoholentstehung unter dem Einflusse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers auf Olefine und die Verbindung derselben mit anorganischen Säuren.

In Folge hiervon müssen die wahren Grenzen der gesättigten tertiären Alkohole grösser als die gefundenen sein und sind vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur erreichbar. Deshalb lassen sich auch die ermittelten Grenzwerthe derselben mit denjenigen primärer und secundärer Alkohole nicht vergleichen. Die bei 154° ausgeführten Versuche haben folgende Zahlen als Grenzen, welche in verhältnissmässig kurzer Zeit, in der Regel nach 24stündigem Erhitzen, erreicht werden, ergeben:

Trimethylcarbinol	$(C_4H_{10}O)$	6.59
Aethyldimethylcarbinol .	$(C_5H_{12}O)$	2.53
Diäthylmethylcarbinol . .	$(C_6H_{14}O)$	3.78
Propyldimethylcarbinol .		0.83
Isopropyldimethylcarbinol		0.85.

Die Anfangsgeschwindigkeiten sind hingegen mit denjenigen primärer und secundärer Alkohole vergleichbar, da in der ersten Stunde der Reaction, wie schon hervorgehoben wurde, die Entstehung der Kohlenwasserstoffe nicht wahrgenommen wird. Sie sind verschwindend klein:

Trimethylcarbinol	1.43
Aethyldimethylcarbinol . .	0.81
Diäthylmethylcarbinol . .	1.04
Propyldimethylcarbinol .	2.15
Isopropyldimethylcarbinol	0.86.

Die Aetherification ungesättigter, tertiärer Alkohole verläuft in ähnlicher Weise, d. h. auch hier werden Kohlenwasserstoffe auf Kosten der Esterdissociation gebildet, und deshalb können die ermittelten Grenzwerthe gleichfalls nicht als die wahren betrachtet werden. Aus der folgenden Zusammenstellung der Grenzwerthe können einige Schlüsse betreffs des Einflusses der Zusammensetzung und der Isomerie des Alkohols auf die Esterbildung gezogen werden.

Diäthylmethylcarbinol Propyldimethylcarbinol Isopropyldimethylcarbinol	$C_6H_{14}O$ 3.78 0.83 0.85	Allyldimethyl-carbinol ($C_6H_{12}O$) 7.26	
		Allyldiäthyl-carbinol ($C_8H_{16}O$) 4.72	Diallylmethyl-carbinol ($C_8H_{14}O$) 5.36
		Allyldipropyl-carbinol ($C_{10}H_{20}O$) 0.46	Diallylpropyl-carbinol ($C_{10}H_{18}O$) 3.10

Die ersten Glieder der vertikalen Reihen sind die am einfachsten zusammengesetzten und haben die grössten Grenzen. Mit der Einführung complicirterer Gruppen in die Zusammensetzung der Alkohole wird die Grenze herabgedrückt, so z. B. bei Einführung der Radikale Propyl und Isopropyl. Aus dem Vergleich der horizontalen Reihen ergiebt sich, dass die Grenzen der gesättigten Alkohole geringer sind, als diejenigen der ungesättigten und bei weniger gesättigten grösser, als bei den gesättigteren. Es wird also das umgekehrte Verhältniss wahrgenommen, als es bei primären und secundären Alkoholen der Fall war. Dies rührt davon her, dass die Ester der gesättigten Alkohole sich leichter zersetzen, als diejenigen der ungesättigten. Die Beständigkeit der Ester nimmt mit der Sättigungsabnahme zu, so dass die Ester der Phenole bei 154° gar nicht zersetzt werden. Daher kommt es, dass die Grenzwerthe der letzteren die höchsten sind. Was die Anfangsgeschwindigkeit der ungesättigten Alkohole anbelangt, so wird in der ersten Stunde nur Allyldimethylcarbinol ätherificirt (Anfangsgeschwindigkeit 3.05 pCt.)

Die Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen der Phenole sind die folgenden:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Phenol	1.45	8.64
Parakresol . .	1.40	9.54
Thymol . . .	0.55	9.46
α-Naphtol . .	—	6.16.

Die Aetherification der Phenole verläuft normal, weshalb die Grenze des Thymols grösser als die des Naphtols ist und zeigt, dass Phenole ungesättigte, tertiäre Alkohole sind.

Hr. Gustavson hat die Verbindungen $Al_2Cl_6 . 6 C_6H_6$ und $Al_2Cl_6 . 6 C_7H_8$ dargestellt, indem er trockene Salzsäure in Mischungen von Al_2Cl_6 mit Benzol und Toluol einleitete. Diese Verbindungen können auch auf anderen Wegen erhalten werden und zwar auf denselben, welche zur Bildung der entsprechenden Verbindungen des Aluminiumbromids führen. Sie stellen orangefarbige, ziemlich dickflüssige Körper dar, welche durch Wasser unter Abscheidung von Benzol und Toluol zersetzt werden. Toluol wird fast absolut rein zurückerhalten, Benzol hingegen durch harzartige Substanzen, welche

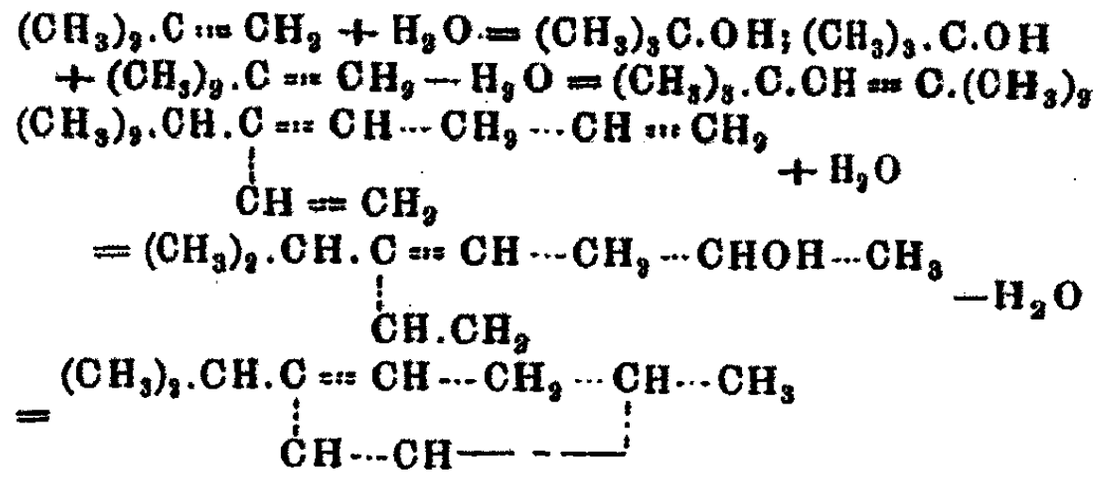
dem Anscheine nach der im Momente der Zersetzung statthabenden Einwirkung des Wassers auf den Kohlenwasserstoff ihr Entstehen verdanken, verunreinigt. $Al_2Cl_6 . 6C_7H_8$ hat bei 0° das spec. Gew. 1.08, bei 22° 1.06 und wird beim Abkühlen auf — 17° nicht fest. Das specifische Gewicht der Benzolverbindung ist bei 0° 1.14 und bei 20° 1.12. Bei —5° erstarrt letztere zu einer krystallinischen Masse, welche erst bei + 3° schmilzt; die nicht vollkommen geschmolzene Substanz erstarrt schon bei + 2°. Brom wirkt auf beide Verbindungen äusserst heftig ein; wird dasselbe im Ueberschusse angewendet, so entstehen C_6Br_6 und $C_7Br_5H_3$. Viele organische Chlorverbindungen, wie CCl_4, Isobutylchlorid, Amylchlorid und d. g. wirken gleichfalls energisch unter Salzsäureentbindung ein. Hr. Gustavson meint, dass die von Friedel ausgeführten Synthesen ihr Entstehen solchen Verbindungen des Aluminiumchlorids mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verdanken, und ist gegenwärtig mit dem eingehenderen Studium dieser Verbindungen, wie auch des Verhaltens von $ZnCl_2$, Fe_2Cl_6 und den Chlorverbindungen anderer Metalle begriffen. — Hr. A. Saytzeff hat in Gemeinschaft mit W. Nikolsky und P. Saytzeff durch Einwirkung schwacher Schwefelsäure aus Allyldimethylcarbinol die Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$, aus Allyldipropylcarbinol aber nur $C_{10}H_{18}$ erhalten. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Bildung von $C_{12}H_{20}$ analog der Umwandlung des Trimethylcarbinols in Diisobutylen verläuft, glaubt Hr. Saytzeff, der in Rede stehende Kohlenwasserstoff sei dem Diisobutylen ähnlich constituirt:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . C \equiv C \cdots CH = CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad (CH_3)_2 C \cdots CH_2 \cdots CH \equiv CH_2. \end{array}$$

Dieser Kohlenwasserstoff steht nach seiner Ansicht hinsichtlich der Structur in naher Beziehung zu den Terpenen. Ebenso wie Tilden und Flawitzky leugnet er nämlich das Vorhandensein einer geschlossenen Kette in dem Molekül der letzteren, meint aber, dass einige, der diese Kohlenwasserstoffe zusammensetzenden Kohlenatome in dem Molekül so vertheilt sind, dass aus ihnen durch einfache Reactionen, wie Wasseraufnahme und -abscheidung, der aromatische Ring gebildet werden kann. So giebt z. B. die folgende Structur des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . CH \cdots C \equiv CH \cdots CH_2 \cdots CH \equiv CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\quad CH = CH_2 \end{array}$$

Aufschluss über die Entstehung der fetten sowohl als auch der aromatischen Verbindungen. Letztere können nämlich, wie nachfolgende Gleichungen es versinnlichen, in analoger Weise wie Diisobutylen aus Isobutylen gebildet werden.



Die vor kurzem erschienene Notiz Henry's, welche die Entstehung der Essigsäure aus Diallyl unter dem Einflusse von $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure durch Hydratation interpretirt, veranlasst Hrn. W. Sorokin seine noch nicht abgeschlossene, auf die Ermittelung der Structur dieses Kohlenwasserstoffs gerichtete Untersuchung zu veröffentlichen. Er theilt mit, dass die Ergebnisse seines Experiments der Henry'schen Interpretation nicht widersprechen, denn Essigsäure entsteht aus Diallyl nur bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure oder Chromsäure nicht aber mit Salpetersäure. Das aus dem Kohlenwasserstoff hergestellte Glycol liefert, mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure behandelt, gleichfalls Essigsäure und Kohlensäure. Die Untersuchung der Derivate des Diallyls wird fortgesetzt.

Die HH. A. Saytzeff und Schirokoff haben aus Diäthylketon, C_3H_5J und Zn Diäthylallylcarbinol dargestellt. Der Alkohol addirt Brom und wird durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Diäthylketon, Kohlensäure, Essig- und Propionsäure übergeführt.

Die von Hrn. Menschutkin verlesene Abhandlung des Hrn. Barsylowsky über „Azoderivate des Toluols" enthält einige neue Angaben bezüglich der Azoverbindung (Schmelzp. 244—245°), welche der Autor bei Oxydation des Paratoluidins neben Paraazotoluol erhalten hat (diese Berichte VI, 1209 und VIII, 695). Früher hat Hr. Barsylowsky aus der in Rede stehenden Verbindung ein Hydrazoderivat und eine Nitroverbindung dargestellt, jetzt die Einwirkung von Chlor und Brom auf dieselbe studirt. Trotz der Ausführung dieser letzten Reaction unter den verschiedensten Bedingungen wurden nur harzartige Produkte erhalten. Bessere Resultate wurden bei dem Studium der erwähnten Hydrazoverbindung erzielt. Letztere wird von Säuren aufgelöst und aus den sauren Lösungen durch Alkalien unverändert ausgefällt. Die Verbindungen mit Säuren wurden durch Versetzen der alkoholischen Lösungen der Hyrazoverbindung mit den letzteren hergestellt. Die schwefelsaure Verbindung, wie die salzsaure und salpetersaure, konnte in reinem, krystallinischem Zustande nicht dargestellt werden; beständiger sind die Verbindungen mit organischen Säuren und am charakteristischsten die oxalsaure.

Sie ist krystallinisch, wenig in Wasser, gut in Alkohol besonders beim Erwärmen löslich, zersetzt sich beim Erwärmen im Luftbade weiter unter 100°, weshalb der Krystallwassergehalt nicht ermittelt werden konnte, und giebt sogar an Wasser einen Theil der Säure ab. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen sowohl mit der Zusammensetzung $(C_{14}H_{16}N_2)_2C_2H_2O_4 + H_2O$, als auch $C_{28}H_{30}N_4C_2H_2O_4 + H_2O$ überein. Wird die Hydrazoverbindung mit CH_3J oder C_2H_5J in zugeschmolzenen Röhren (mit oder ohne Aether) oder am Rückflusskühler in einem Kohlensäurestrom erhitzt, so entstehen nur harzartige Produkte. Durch Zusammenbringen mit Acetylchlorid liefert die Hydrazoverbindung ein krystallinisches Produkt, dessen Zusammensetzung sowohl durch die Formel $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$ als auch durch $C_{28}H_{26}N_4(C_2H_3O)_4$ ausdrückbar ist. Vergleicht man diese bei der Oxydation des Paratoluidins neben Parazotoluol entstehende Azoverbindung und deren Derivate mit den bekannten, isomeren Azotoluolen, so tritt die Verschiedenheit in der Natur dieser Substanzen scharf hervor. Die drei isomeren Azotoluole schmelzen bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen, sind destillirbar; die ihnen correspondirenden Hydrazoverbindungen liefern mit Säuren Salze der isomeren Basen (Tolidine); unter dem Einflusse der Haloide entstehen leicht Substitutions- und wahrscheinlich auch Additionsprodukte, und ebenso leicht werden sie durch Salpetersäure in Nitroverbindungen übergeführt. Ganz anders sind die Eigenschaften der in Rede stehenden Azoverbindung; sie schmilzt bei hoher Temperatur (244°), zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, liefert bei Einwirkung der Haloide keine Substitutionsprodukte und unter dem Einflusse von Salpetersäure nur ein Nitroprodukt, dessen Zusammensetzung den Formeln $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$ oder $C_{28}H_{20}(NO_2)_6N_4O_2$ entspricht; ihr Hydrazoderivat ($C_{14}H_{16}N_2$ oder $C_{28}H_{30}N_4$) wird unter dem Einflusse der Säuren nicht isomerisirt und liefert mit ihnen salzartige Produkte; der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff der Hydrazoverbindung kann durch Säureradicale ersetzt werden, eine Eigenschaft, welche die Hydrazotoluole nicht besitzen. Aus diesem Verhalten ist der Schluss zu ziehen, dass die fragliche Verbindung das polymere Parazotoluol ist. Da über die Grösse des Moleküls dieser Verbindung die Analysen keinen Aufschluss geben, so kann ihre Zusammensetzung durch keine Formel mit Bestimmtheit ausgedrückt werden. Hr. Barsylowsky ist übrigens der Ansicht, dass ihr am wahrscheinlichsten die Zusammensetzung $C_{28}H_{26}N_4$ zukommt, und dass ihre Structur durch die Formeln

$$C_7H_7N \equiv NC_7H_6 . C_7H_6N \equiv NC_7H_7$$

oder

$$\begin{array}{l} C_7H_7N \text{---} N\,C_7H_6 \\ \qquad\qquad\;\; \vdots \quad \vdots \\ C_7H_7N \text{---} N\,C_7H_6 \end{array}$$

auszudrücken ist. Den Process der Entstehung dieser Verbindung bei der Oxydation des Paratoluidins interpretirt der Autor in folgender Weise. Aus zwei Molekülen des Toluidins entsteht zuerst Hydrazotoluol C_7H_7NH --- $HN.C_7H_7$; ein Theil desselben wird weiter zu Parazotoluol oxydirt, ein anderer wandelt sich in das isomere Tolidin $NH_2.C_7H_6$ --- $C_7H_6NH_2$ um; ein Molekül der letzteren Verbindung verbindet sich alsdann bei der Oxydation entweder mit zwei Molekülen des Toluidins, wie nachstehende Gleichung versinnlicht,

$$\begin{matrix} C_7H_6.NH_2 \\ | \\ C_7H_6.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N.C_7H_7 \\ \\ H_2N.C_7H_7 \end{matrix} + 2O_2 = \begin{matrix} C_7H_6N \equiv NC_7H_7 \\ \vdots \\ C_7H_6N \equiv NC_7H_7, \end{matrix} + 4H_2O$$

oder mit einem Molekül Hydrazotoluol:

$$\begin{matrix} C_7H_6NH_2 \\ \vdots \\ C_7H_6NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HNC_7H_7 \\ | \\ HNC_7H_7 \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} C_7H_6N \cdots NC_7H_7 \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ C_7H_6N \cdots NC_7H_7 \end{matrix} + 3H_2O.$$

Es ist noch zu erwähnen, dass Hr. Barsylowsky das von ihm schon früher beschriebene Metaazotoluol (diese Berichte X, 2097) eingehender studirt hat. Er hat gefunden, dass die entsprechende Hydrazoverbindung nicht krystallinisch ist und unter dem Einflusse von Säuren ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Tolidin liefert [1]). Metatoluidin giebt bei der Oxydation mit $K_6Fe_2CN_{12}$ und KHO eine krystallinische, bei 219° schmelzende und in schönen, hellgelben Nadeln sublimirende, Stickstoff enthaltende Verbindung, welche wegen Mangel an Material nicht eingehender studirt werden konnte, beim Sieden mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt und von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird. Die unter denselben Bedingungen ausgeführte Oxydation des Orthotoluidins lieferte Produkte, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Hr. J. Ponomareff hat einige Derivate des Allantoins dargestellt. Aus dem beim Stehen einer Lösung des Allantoins in Kalilauge entstehenden, allantoinsauren Kalium hat der Autor vermittelst Schwefelsäure in der Kälte die freie Allantoinsäure in der Form eines feinen, krystallinischen Pulvers, welches unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehend erscheint, abgeschieden. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Harnstoff und Allanturäure ($C_3N_2H_4O_3$), welche mit der beim Kochen der wässerigen Uroxansäurelösung entstehenden (diese Berichte IX, 1162) identisch, aber verschieden von der aus Oxonsäure (Ann. Chem. Pharm. 175, 234) erhaltenen [2]) ist. In Alkalien und

---

[1]) Hr. Barsylowsky spricht seine Verwunderung darüber aus, dass in der Abhandlung von Goldschmidt „über die drei isomeren Tolidine" (diese Berichte XI, 1624) seine vorläufige Notiz (X, 2097) keiner Berücksichtigung gewürdigt wird, und dass Goldschmidt, trotz der von ihm angekündigten Untersuchung des Metaazotoluols, denselben Gegenstand behandelt.

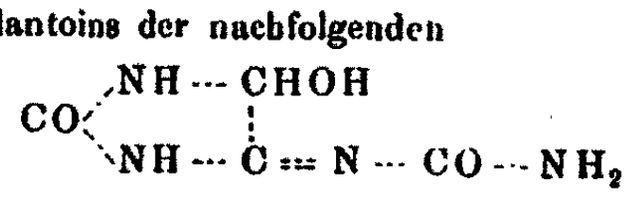
[2]) Hr. Ponomareff meint, dass diese letzte Säure die Zusammensetzung $C_3N_3H_5O_2$ hat, und ist gegenwärtig mit der Untersuchung derselben beschäftigt.

alkalischen Erden ist die Allantoinsäure leicht löslich und bildet dabei krystallinische Salze, welche durch Essigsäure nicht zersetzt werden. Folgende Salze sind dargestellt worden: $C_4H_7N_4O_4Na + H_2O$, $C_4H_7N_4O_4(NH_4)$, $(C_4H_7N_4O_4)_2Ba + 2H_2O$, $(C_4H_7N_4O_4)_2Pb + H_2O$ und $C_4H_7N_4O_4Ag$. Hr. Ponomareff hat die Absicht, das Allantoin oder die Allantoinsäure in Oxonsäure überzuführen.

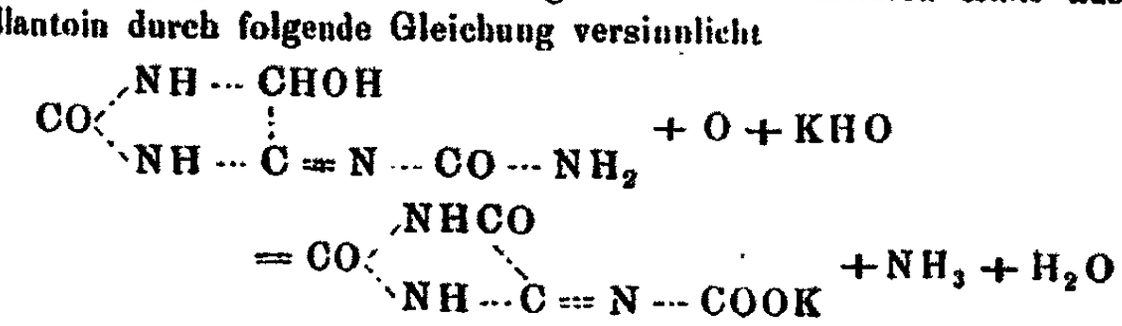
Alsdann hat Hr. Ponomareff einige Salze der Allantoxansäure untersucht. Die Säure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen; sowohl die sauren als auch die neutralen Salze krystallisiren gut, während van Emden die neutralen Barium- und Bleisalze und das saure Silbersalz als amorphe Niederschläge beschrieben hat. Die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden entstehen nur bei Einwirkung der Alkalien auf die sauren Salze; unter dem Einflusse der Essigsäure werden sie leicht in saure umgewandelt; die sauren Salze werden unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen durch Essigsäure nicht zersetzt, wohl aber beim Erhitzen unter Kohlensäureentbindung. Von den neutralen ist nur das Bleisalz durch Essigsäure nicht zersetzbar, dasselbe wird durch Einwirkung einer Bleizuckerlösung auf die sauren Alkalisalze dargestellt. Folgende Salze sind untersucht worden: $C_4HN_3O_4K_2 + H_2O$, $C_4H_2N_3O_4(NH_4)$, $C_4HN_3O_4(NH_4)_2$, $(C_4H_2N_3O_4)_2Ba + 6H_2O$, $C_4HN_3O_4Ba + 2H_2O$, $(C_4H_2N_3O_4)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$, $C_4HN_3O_4Pb$, $C_4H_2N_3O_4Ag$ und $C_4HN_3O_4Ag_2$. Der saure Aethyläther wurde durch Einwirkung von C_2H_5J auf das saure Silbersalz als eine nichtkrystallinische, dicke, honigartige Masse dargestellt. Unter dem Einflusse von Kalilauge wird der Aether zu dem neutralen, allantoxansauren Kalium verseift; beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser wird er unter Kohlensäureentbindung zersetzt. Wird das saure allantoxansaure Kali am Rückflusskühler mit Wasser solange erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, so entsteht Biuret und Kaliumformiat. Behandelt man die Salze der Allantoxansäure mit Mineralsäuren, so wird Kohlensäure entbunden, und Allantoxaidin ($C_3N_3H_3O_2$) gebildet. Am bequemsten wird diese letzte Verbindung durch Zersetzen des Bleisalzes vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Allantoxaidin scheidet sich aus der wässerigen Lösung in harten, kleinen Prismen oder Täfelchen, welche 1 Molekül Wasser enthalten, aus. Beim Stehen an der Luft verlieren sie das Wasser und werden trübe. Beim Erhitzen schmilzt die in Rede stehende Verbindung nicht, sondern zersetzt sich unter Cyanwasserstoffentwicklung. Bei stärkerem Erhitzen werden Cyansäuredämpfe und Ammoniak ausgestossen, während an den kälteren Theilen der Röhre sich ein weisses Sublimat ansammelt. Allantoxaidin ist leicht in siedendem, bedeutend schwerer in kaltem Wasser löslich; von Weingeist wird es wenig, von Aether gar nicht aufgenommen. Die wässerige Lösung reagirt sauer, scheidet aus den Carbonaten der

Alkalien und alkalischen Erden Kohlensäure aus und zersetzt sich dabei in Biuret und das entsprechende Formiat. In Alkalien ist Allantoxaidin leicht löslich; Alkohol fällt aus den Lösungen krystallinische Pulver — Salze des Allantoxaidins — aus. Diese Salze sind jedoch äusserst unbeständig und werden leicht durch Wasser und überschüssige Alkalien zersetzt. Das Kaliumsalz hat die Zusammensetzung $C_3N_3H_2O_2K$, das Silbersalz $C_3N_3H_2AgO_2$. Beim Erhitzen mit Säuren und sogar beim Kochen mit Wasser wird Allantoxaidin in Biuret und Ameisensäure zersetzt.

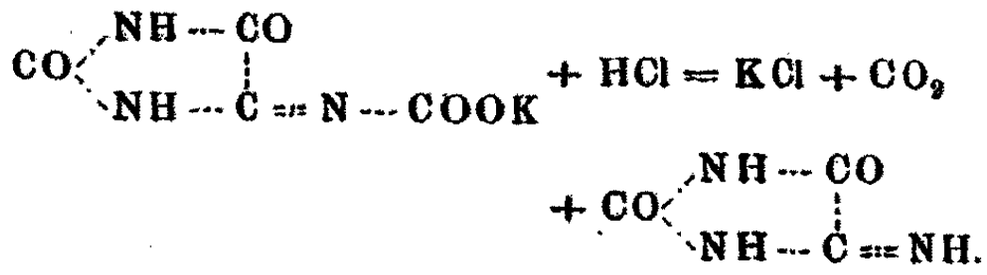
Bei der Reduction des allantoxansauren Kalis durch Natriumamalgam oder Zinkstaub hat Hr. Ponomareff die Verbindung $C_8H_{10}N_6O_7$, welche er Hydroxansäure nennt, erhalten. Die Säure fällt beim Zersetzen ihrer löslichen Salze durch Salzsäure in der Form eines schweren, krystallinischen Pulvers, welches aus kleinen Nadeln besteht, aus. Sie ist sowohl in kaltem, wie auch in heissem Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure erleidet sie keine Veränderung und wird beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° mit Salzsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak zersetzt. Die wässerige Lösung der Säure reagirt sauer; sie ist eine ziemlich starke, zweibasische Säure, ist leicht in Alkalien löslich und verdrängt Kohlensäure und Essigsäure aus den Carbonaten und Acetaten. Die dabei entstehenden, neutralen Salze sind ziemlich beständig, saure Salze konnte der Autor nicht darstellen. Folgende Salze sind dargestellt worden: $C_8H_8N_6O_7K_2$, $C_8H_8N_6O_7Na_2$, $C_8H_8N_6O_7(NH_4)_2$, $C_8H_8N_6O_7Mg + 4H_2O$, $C_8H_8N_6O_7Ba + 2H_2O$, $C_8H_8N_6O_7Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$ und $C_8H_8N_6O_7Ag_2 + 3H_2O$. Beim Kochen mit Brom und Wasser wird Hydroxansäure unter Kohlensäure- und Kohlenoxydentbindung zu Biuret oxydirt. Kaliumpermanganat führt die in Rede stehende Verbindung in alkalischer Lösung in allantoxansaures Kali über. Zum Schluss mag noch bemerkt werden, dass Hr. Ponomareff von allen bisher vorgeschlagenen Formeln des Allantoins der nachfolgenden



den Vorzug giebt, die Entstehung des allantoxansauren Kalis aus Allantoin durch folgende Gleichung versinnlicht



und die Entstehung und Structur des Allantoxaidins durch folgende Formeln ausdrückt:



---

566. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

A. Rangod Pechiney in Salindres. Neuerungen in der Fabrikation von Soda und Potasche nach dem Leblanc-Verfahren. (Engl. P. No. 4880, v. 24. December 1877; D. P. No. 3591, v. 20. Juni 1878.) In der durch Auslaugen der Rohsoda erhaltenen Lauge befindet sich stets Eisen in Form von Ferrocyanverbindungen, die sich beim Auslaugen durch Einwirkung des Cyannatriums auf das in der Rohsoda vorhandene Schwefeleisen bilden. Die Bildung der Ferrocyanide wird verhindert oder bedeutend verringert, wenn man der noch im Ofen befindlichen Rohsoda kurz vor dem Herausnehmen eine gewisse Menge schwefelsaures Natrium zusetzt, welches das Cyannatrium oxydirt und selber bei Vorhandensein genügender Mengen kohlensauren Kalks in kohlensaures Natrium umgewandelt wird.

Rudolf Messel in Silvertown. Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. No. 186, v. 15. Januar 1878.) Schwefel wird mit Sauerstoff verbrannt, welcher mit Hülfe einer dynamo-elektrischen Maschine durch Elektrolyse angesäuerten Wassers gewonnen wird. Die schweflige Säure wird mit einem solchen Ueberschuss an Sauerstoff, dass sich später Schwefelsäureanhydrid bilden kann, in einen Gasbehälter geleitet. Von diesem aus werden die Gase (nach der Methode, die Cl. Winkler angegeben hat; d. Ref.) bei erhöhter Temperatur mit Platinschwamm, platinirtem Asbest, Chrom-, Eisen- oder Kupferoxyd in Berührung gebracht, und das entstehende Schwefelsäureanhydrid wird für sich aufgefangen oder in Schwefelsäure geleitet. Durch Anwendung zweier Gasbehälter wird der Process continuirlich. Der elektrolytische Wasserstoff wird zu Heiz- und, wenn carburirt, zu Leuchtzwecken verwendet.

Bern. Edw. Cammell in Sheffield und J. Duffield in Dronfield. Verfahren und Vorrichtung zum Tempern von Flusseisenblöcken. (D. P. No. 2186, v. 7. December 1877.) Die Wärme wird gleichmässig in der ganzen Masse des Gussblocks vertheilt dadurch, dass, sowie derselbe aus der Form kommt, die Luft abgeschlossen

wird, indem er von pulverisirter Kohle oder einem sonstigen schlechten Wärmeleiter umgeben wird.

C. W. Siemens in London. Verfahren zur Herstellung von Eisen und Stahl aus Eisenerzen und Eisenoxyden in Regeneratorflammöfen. (D. P. No. 2435, v. 12. September 1877.) Der Ofen wird mit Anthracit oder Kokspulver ausgefüttert. Dann wird derselbe mit dem innigen Gemisch der Erze und Reductionsmittel (Anthracit, Theer) beschickt und intensiv erhitzt. Nachdem sich an der Oberfläche metallisches Eisen gebildet hat, wird angewärmtes Gusseisen zugesetzt, welches beim Schmelzen jenes auflöst. Durch weiteren Zusatz von Eisenoxyd oder Gusseisen hat man die Kohlung des Eisens in der Hand. Schliesslich kommt Ferromangan oder Spiegeleisen, wie gewöhnlich, hinzu.

C. A. F. Meissner in Schöningen glüht den als weisse Farbe benutzten Niederschlag, den man aus Schwefelbarium und Zinksulfat erhält, bei Luftabschluss (vergl. Griffith, Engl. P., v. 18. Oct. 1877, S. 1853 dieser Berichte), indem er in die Glühmuffel überhitzten Wasserdampf leitet, welcher bei Weissgluth das Schwefelzink vollständig in Zinkoxyd umwandelt. (D. P. No. 3589, v. 13. Juni 1878.)

Henry Knight in Ryde. Farben. (Engl. P. No. 113, v. 9. Januar 1878.) Sand oder Sandsteine von verschiedenen Farben werden zuerst geglüht und dann in besonders construirten Mühlen äusserst fein gemahlen. Durch Zusatz von Schwefelkies oder von Theer beim Brennen werden verschiedene Farben hervorgebracht. Das Pulver wird mit Oel oder mit Wasser angerieben.

Michael Bailey in Chicago. Anstreichfarbe. (Ver. St. P. No. 201096, v. 23. März 1878.) Besteht aus Petroleum, Benzol, Terpentin oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit Schellack, Guttapercha, Kautschuk und Bleiglätte.

Ch. Riballier in Paris entfärbt nach seinem Engl. P. No. 90, v. 7. Januar 1878 gefärbte Diamanten dadurch, dass er dieselben bei Luftabschluss in einem geschlossenen Tiegel mit „chemischen Agentien" ausglüht. Worin die letztern bestehen, wird nicht gesagt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Aufarbeitung und Wiederverwerthung der bei der Anilinroth-Erzeugung entstehenden Rückstände. (D. P. No. 2983, v. 6. Januar 1878.) Die nach dem Coupier'schen Verfahren (Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Eisen und Salzsäure) erhaltenen, harzigen Rückstände, welche von den enstandenen 30 bis 40 pCt. Farbstoff übrig bleiben, werden der Destillation mit oder ohne Wasserdampf unterworfen. Durch Rectification wird das Destillat getrennt in Anilin, Toluidin, Xylidin und Homologe, ferner in Naphtylamin, Akridin und vornehmlich Diphenylamin. Die Rückstände von dem Arsensäure- und von dem Quecksilbernitrat-Verfahren

lassen sich in gleicher Weise verarbeiten. Die Methode scheint nicht ohne erhebliche ökonomische Bedeutung zu sein.

D. W. Hunt in Oskaloose, Jowa. Fabrikation von Leuchtgas. Theer wird mit Petroleum und Dampf destillirt. Das Dampfgemisch wird in glühenden Retorten in Gas umgewandelt und noch heiss mit gewöhnlichem Leuchtgas vermischt. (Ver. St. P. No. 207, 420, v. 8. April 1878.)

J. S. Campbell in Sligo (Irland) hat ein deutsches Patent auf ein Verfahren zur Herstellung eines Materials zum Filtriren erhalten (D. P. No. 3109, v. 13. September 1877), welches sich durch nichts von dem S. 1390 dieser Berichte mitgetheilten Engl. P. Thomas Ross, No. 2858, v. 26. Juli 1877 — Ueberziehen von Filtrirpapier mit Muslingewebe — unterscheidet.

J. H. Atkins in London. Zubereitung von Materialien zum Filtriren von Wasser und andern Flüssigkeiten. (Engl. P. No. 195, v. 15. Januar 1878.) Das Verfahren unterscheidet sich kaum von dem S. 1271 dieser Berichte erwähnten der HH. E. Johnson und Robey (D. P. No. 1268). In eine Thon- oder irdene Bruchstücke enthaltende Retorte werden organische Stoffe gebracht, deren Destillationsprodukte den porösen Thon passiren müssen. Wenn dieser genug davon absorbirt hat, wird er stärker calcinirt und bildet dann eine geeignete Filtrirmasse. Die unabsorbirten Gase werden zu Leuchtzwecken benutzt.

Ed. Bohlig in Eisenach. Verfahren zum Reinigen von Wasser unter Anwendung von Magnesiumoxyd oder basisch kohlensaurer Magnesia. (D. P. No. 3187, v. 4. Juli 1878.) Dies Antikesselsteinmittel, von dem in technischen Zeitschriften vielfach die Rede gewesen ist, verdankt seine Wirksamkeit vornehmlich der schon vor vielen Jahren von Mitscherlich angegebenen Reaction zwischen Magnesiumcarbonat und Gyps. Die Magnesia ferner entzieht dem Wasser die Kohlensäure, durch welche viele Carbonate in Lösung erhalten werden, fällt Thonerde, Kieselsäure und ist selbst ganz unlöslich. Die Niederschläge bilden einen leicht entfernbaren Schlamm. Die durch Zersetzung mit Gyps entstandene schwefelsaure Magnesia löst ferner überschüssige Magnesia und bildet damit eine alkalische Flüssigkeit, welche das Eisen blank erhält.

Walter East in Kingston reinigt Cloaken- und Abfallwässer dadurch, dass er dieselben in Gährung oder Fäulniss versetzt, oder diesen Process beschleunigt, indem er eine gewisse Menge bereits faulender Flüssigkeit hinzufliessen lässt. Das Reservoir, in dem die Masse sich befindet, ist bedeckt, und eine Röhre führt die Fäulnissgase über Eisenoxydhydrat um den Schwefelwasserstoff abzugeben und dann in die Feuerung eines Ofens. Am Ende der Gährung wird noch Luft durch die Masse gepresst. Nach dem Filtriren kann das

zurückbleibende Wasser zur Rieselung dienen. (Engl. P. No. 92, v. 7. Januar 1878.)

Henry Robinson und J. Ch. Meliss in London fügen zur Reinigung von Abfallfässern dem bisher angewandten Aluminiumsulfat noch Eisenvitriol hinzu, dem sie eine besonders kräftige Wirkung zuschreiben. Ein Ueberschuss der Sulfate wird durch Kalkmilch entfernt. (Engl. P. No. 12, v. 1. Januar 1878.)

Theod. und Wilh. Kromer in Freiburg in Br. Verfahren, um Papier derartig zu präpariren, dass es beim Befeuchten die Farbe verändert. (D. P. No. 3148, v. 8. December 1877.) Es ist dies die Anwendung sympathetischer Tinten. Ganz trockner wasserfreier Eisenvitriol z. B. wird mit trocknem Tannin gemischt, und die Mischung mit Ligroin, einem Firniss und einer Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff versetzt. Mit der dicken Flüssigkeit sollen Etiquetts, der Klebrand von Briefumschlägen u. a. m. bestrichen werden, oder es wird damit geschrieben. Kommt nun Wasser hinzu, so tritt natürlich Reaction zwischen dem Eisensalz und der Gerbsäure ein.

Peter Reden und Bernard Thole in St. Louis conserviren Eier in der Weise, dass sie dieselben zunächst in Alaunlösung tauchen und nach dem Trocknen in ein Gemisch von Wasserglas, Thon und Boraxlösung. (Ver. St. P. No. 207623, v. 17. Juli 1878.)

Berichtigungen.

Heft 3, Seite 297, Zeile 8 v. u. lies die Formel: „$C_{27}H_{18}N_4O.2HCl.PtCl_4$“.
13, - 1535, - 15 v. o. ist hinter „Alkohol“ einzufügen: „und in Aether ziemlich leicht, in heissem Wasser nur wenig, in kaltem fast“.
14, - 1843, - 8 u. 9 v. o. ist hinter „Verbindung“ einzuschalten „und der zusammengesetzten Aether“.
- 14, - 1845, - 17 v. o. lies: „Kohlenwasserstoffs“ statt „Kohlenstoffs“.

Nächste Sitzung: Montag, 9. December.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 9. December 1878.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende macht von dem am 24. November d. J. erfolgten Hinscheiden des Prof. Dr. v. Gorup-Besanez in Erlangen Mittheilung und verliest darauf die folgenden, von Herrn E. v. Gerichten eingesendeten Notizen über den äusseren Lebenslauf des Verstorbenen.

„Professor Dr. E. Freiherr von Gorup-Besanez wurde am 15. Januar 1817 in Graz als der Sohn des k. k. österreichischen Feldmarschall-Lieutenants und wirklichen geheimen Raths von Gorup geboren. Er besuchte das Gymnasium in Graz und bezog 1836 die Universität Wien. Nach zwei Jahren ging er von Wien für ein Semester nach Padua und im Frühjahre 1839 nach München. Dort machte er 1842 das medicinische Examen *pro gradu*, promovirte in München, ging auf kurze Zeit nach Wien und dann nach Bamberg, wo er Ende des Sommersemesters 1843 die Proberelation, ebenfalls ein Examen für Mediciner, mit Auszeichnung bestand. Von 1843 an beginnen von Gorup's chemische Studien und zwar zunächst im pharmaceutisch-chemischen Laboratorium in München unter der Leitung von Hofrath Buchner und von dessen Sohne, dem damaligen Privatdocenten L. A. Buchner. Im Herbste 1844 machte Gorup-Besanez mit glänzendem Erfolge den Staatsconcurs für Aerzte ebenfalls in München. 1846 habilitirte er sich an der Universität Erlangen und zwar in der medicinischen Facultät, wurde im April 1849 ausserordentlicher Professor der organischen Chemie und am 18. Mai 1855 an derselben Universität ordentlicher Professor der Chemie und zwar in der philosophischen Facultät. In dieser Stellung blieb er, nachdem er 1873 einen ehrenvollen Ruf nach Wien abgelehnt hatte, ununterbrochen bis zu seinem Tode. Am 20. November dieses Jahres traf ihn, ohne dass er sich vorher unwohl gefühlt hätte, ein schwerer Schlaganfall, und er verschied, ohne wieder zum Bewusstsein gekommen zu sein, am 24. November, Morgens 7 Uhr."

„Der Verstorbene", fährt der Vorsitzende fort, „hat lange Zeit der Gesellschaft als Mitglied angehört und ist wiederholt in den Vorstand derselben gewählt worden; er war in den weitesten Kreisen, namentlich auch durch seine in vielen Auflagen erschienenen, vortrefflichen, kurzen Lehrbücher der anorganischen, organischen und physiologischen Chemie bekannt. Eine grosse Reihe selbständiger Forschungen auf dem Gebiete der reinen wie der physiologischen Chemie sichert ihm ein dauerndes Andenken unter seinen Fachgenossen."

Die Versammlung ehrt das Andenken des Dahingeschiedenen durch Erheben von den Sitzen.

Das Protocoll der Sitzung vom 24. November 1878 wird alsdann genehmigt.

Herr H. Wichelhaus theilt mit, dass in das nächste Heft der Berichte nur solche Abhandlungen aufgenommen werden können,

welche bis zum 21. December bei der Redaction eingelaufen seien. Das Innehalten dieses Termins sei nothwendig, um eine baldige Fertigstellung des Registers vom Jahrgang 1878 und eine frühzeitige Versendung desselben zu ermöglichen.

Der Vorsitzende begrüsst hierauf das inzwischen in der Sitzung erschienene, auswärtige Mitglied der Gesellschaft, Herrn Dr. Berend aus Leipzig.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Leonard Dobbin,
August Emmert,
Max Guthzeit,
George H. Morris,
Otto Nanen,
Thomas Purdie,
Joh. Frdr. Reingruber,
Theod. Schlossmann,
Hans Thürach, } Univ.-Laborat. in Würzburg;

Ferd. v. Hertlein, Besitzer d. Adlerapotheke in Würzburg;

Jul. Zimmermann, Louisenstr. 22,
Alfred Parrisius, S.W., Zimmerstr. 92/93,
Rudolf Allert, N.W., Georgenstr. 34/36,
John A. Myers, Oranienstr. 108, Hof links, II, } Berlin;

Herbert A. Bayne, Halifax, Canada;

Werner Hemp,
C. Kappeler, } Chem. Institut in Strassburg i. E.;

Wilh. Schaumann, stud. chem., Rostock;

M. Alsberg, Dr. phil., New-York, Johnstr. 43;

F. G. Waller,
A. L. de Sturler, } Chem. Laborat. der polyt. Schule in Delft;

Dr. Harvey W. Wiley, Prof. d. Chemie am Agricultural College of Indiania [Lafayette Indiania],
Albert C. Hale, } Berlin, N.W. Georgenstr. 34/36;

Konigel-Weisberg, Chemiker auf der Gilbacher Actien-Zuckerfabrik in Wevelinghofen [Rheinprovinz];

Dr. Georg Baumert, Assist. am chem.-techn. Laborat. d. Polytechnicums in Karlsruhe;

Siegmund Levy, stud. chem., Berlin, Breitestr. 1.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Carl Weber, Colmar (durch E. Schering und F. Tiemann);

Georg Staats, Berlin, N.W., Karlstr. 24 (durch F. Tiemann und Eug. Baumann);

Arthur Taylor, Dr. phil., Assist. im physikal. Laborat.,
Griffith Abbott, Dr. phil., Assist. im chem.-med. Laborat.,
John K. Marshall, Dr. med., Assist. im chem.-med. Laborat.,
William L. Rowland, Sc. B., Vorlesungs-Assistent,
H. G. Mc Carter, stud. chem.,
} University of Pennsylvania (durch S. P. Sadtler u. Edgar H. Smith);

Waldron Shapleigh, New-York, Wallstr. 101 (durch S. A. Goldschmidt und Arno Behr);

H. J. H. Geldermann, Delft, Chem. Laborat. d. polytechn. Schule (durch A. Oudemans und H. Köhler);

Max Rosenfeld, Realschulprofessor, Teschen [Oesterr. Schlesien] (durch J. Habermann und H. Wichelhaus);

M. Voeltzkow, Berlin, Sebastianstr. 67, I (durch C. Liebermann und J. H. Jäger);

Otto Siepermann, Elberfeld, Aue 31 (durch L. Paul und A. E. Eberwein);

Albert Cassel, stud. chem., Heidelberg, Univ.-Laborat. (durch F. P. Treadwell und B. Braunert);

Emil Schenk,
Frdr. Fikentscher,
Frdr. Valentiner,
Georg Haussner,
} Chem. Univ.-Laborat., Erlangen (durch E. v. Gerichten und K. Stuckenberg);

Bronislaw Pawlewski, cand. chem., Assist. am chem. Laborat. des land- und forstwirthschaftl. Institutes zu New-Alexandria (durch N. Ley und A. Orlowsky);

Albert Hehner, Assistent am chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften, München (durch W. Ehrhard und G. Körner);

Emil Besthorn, stud. chem., München, Arcisstr. 1 (durch W. Ehrhard und G. Körner).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Rudolf Ebrard. Ueber die Bestandtheile des Knochenmarkfettes des Ochsen. Inaug.-Dissert. Erlangen 1878. (Vom Verf.)

Friedrich Clausnizer. Ueber einige Schwefeloxychloride. Inaug.-Dissert. Tübingen 1878. (Vom Verf.)

Satzungen für die Humboldt-Akademie zu Berlin und Statuten des damit zusammenhangenden, wissenschaftlichen Centralvereins. (Von dem provisorischen Ausschuss dieser Vereine.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

567. Robert Schiff: Einwirkung der Aldehyde auf Chloralammoniak.[1])

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon seit langer Zeit bin ich bemüht gewesen, durch Einwirkung freier Aldehyde auf gewöhnliches Aldehydammoniak Basen vom Typus des Acroleïnammoniaks zu erzielen, welche jedoch zwei unter sich verschiedene Aldehydresidua mit dem Stickstoff in Verbindung hätten. Jene Versuche sind durchaus erfolglos geblieben, während sich bei Anwendung des Chloralammoniaks die gewünschte Reaction leicht einstellt.[2])

Mischt man äquivalente Mengen von trocknem Chloralammoniak und Benzaldehyd, so verflüssigt sich das Gemenge unter lebhaftem Erkalten; nach etwa einer Minute tritt schwache Erwärmung ein, und während sich an der Gefässwandung Wassertröpfchen niederschlagen, gesteht die Masse plötzlich zu einem harten Krystallkuchen.

Derselbe wurde zerkleinert und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so schneeweisse Blättchen, welche bei 130° C. schmelzen.

Diese Substanz entspricht der Formel:

$$C_9H_8Cl_3NO = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdots CH = N \\ \qquad\qquad\quad / \\ CCl_3 \cdots CH \\ \qquad\qquad\quad \backslash \\ \qquad\qquad\quad OH. \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden
C	42.77 pCt.	43.01 pCt.
H	3.16 -	3.38 -
Cl	42.17 -	42.34 -
N	5.54 -	5.93 - .

Aehnlich wie der Benzaldehyd wirken auch Valeraldehyd, Furfurol, Oenanthol und Acetaldehyd. Die von den beiden zuerst genannten Aldehyden sich ableitenden Verbindungen krystallisiren auf's Beste, die anderen hingegen nur mit Schwierigkeit.

---

[1]) Ausführlichere Abhandlung siehe Gazzetta chimica VIII.

[2]) Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Tassinari (diese Berichte X, 1787) eine Substanz erwähnt, erhalten durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Chloralammoniak in Gegegenwart von Lösungsmitteln. Obschon dieselbe die Eigenschaften eines einheitlichen Körpers besass (zwischen der Ausführung der beiden a. a. O. in der zweiten Colonne angeführten Analysen und der in der ersten Colonne angegebenen wurde die Substanz zweimal umkrystallisirt), so gelingt es mir doch nicht mehr, sie darzustellen. Stets erhalte ich jetzt den hier beschriebenen Körper, obschon etwas unrein und in geringer Menge. R. S.

Das Benzylidenchloralammoniak ist durch verdünnte Säuren leicht zersetzlich. Etwas langsamer wird es von kochendem Alkohol und heissem Wasser gespalten; ist jedoch ein Körper zugegen, der Ammoniak leicht aufzunehmen vermag, so ist die Zersetzung eine augenblickliche. Mit einer verdünnten, alkoholischen Lösung von Phenylsenföl schwach erwärmt, regenerirt es sogleich Bittermandelöl und Chloral, während Monophenylsulfoharnstoff sich bildet. Schmelzpunkt 148—149° C.

	Berechnet	Gefunden
C	55.26 pCt.	55.45 pCt.
H	5.26 -	5.61 - .

Bei der trocknen Destillation erhält man nur Chloral, Benzaldehyd, Salzsäure und harzige Produkte, aus denen sich keine neue Substanz darstellen liess.

Butylchloralammoniak und Benzaldehyd.

Die beiden Körper schienen, in Gegenwart von wenig Alkohol zusammengebracht, nicht sogleich zu reagiren. Nach langem Stehen verwandelte sich die Masse in ein Gefüge grosser, harter, glasglänzender Krystalle. Dieselben wurden aus Aether umkrystallisirt und erwiesen sich als das vor kurzem von Pinner und Klein[1]) beschriebene Trichlorbutylidenimid, jedoch fand ich den Schmelzpunkt etwa 6 Grade höher als jene Forscher, auch war mein Produkt schneeweiss und durchaus lichtbeständig. Schmelzpunkt 169—170°.

	Berechnet für $CCl_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH \cdots NH$	Gefunden
C	27.51 pCt.	27.25 pCt.
H	3.44 -	3.45 -
Cl	61.03 -	61.05 -
N	8.02 -	8.43 - .

Es war also nur eine Wasserelimination aus dem Butylchloralammoniak erfolgt, auf welche der Benzaldehyd wahrscheinlich ohne allen Einfluss war.

Sobald ich das nöthige Material in Händen habe, werde ich das Studium der Aldehyde auf das Butylchloralammoniak wieder aufnehmen.

Rom, 27. November 1878.

---

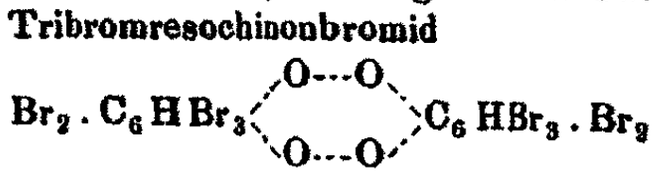
[1]) Diese Berichte XI, 1491.

568. Rudolf Benedikt: Zur Kenntniss des Pentabromresorcins.

[Aus dem Laborat. für analyt. Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Wien.]

[Vorgelegt der k. Akad. am 21. Juni 1878.]
(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das von Stenhouse[1]) entdeckte und von ihm Pentabromresorcin genannte Produkt der Einwirkung von Brom auf Resorcin ist von Liebermann und Dittler[2]) einer genaueren Untersuchung unterzogen und als Tribromresochinonbromid



bezeichnet worden. Bei der Unklarheit, die noch über die Constitution der Produkte der erschöpfenden Bromirung des Brenzkatechins,[3]) Pyrogallols,[4]) Phloroglucins[5]) u. s. w. herrscht, schien mir die von Liebermann und Dittler aufgestellte Formel des Pentabromresorcins schon desshalb nicht vollkommen beweisend, weil ihnen die Ueberführung dieses Körpers oder des aus ihm erhaltenen Tribromresochinons in Resorcin nicht gelungen war. Ich habe nun versucht, diese Lücke auszufüllen und bin, wie ich jetzt gleich bemerken will, zu Resultaten gelangt, welche die Ansicht der genannten Forscher in jeder Weise bestätigen.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Pentabromresorcins habe ich nichts Neues hinzuzufügen.

Einwirkung reducirender Agentien.

Beim Kochen mit Natriumamalgam wird Pentabromresorcin unter Entwicklung von Bromoform zersetzt, dasselbe beobachtet man auch schon beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Eine erfolgreiche Reduction darf desshalb nur in saurer Lösung vorgenommen werden.

Kocht man Pentabromresorcin mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so kann man zwei Phasen des Processes mit Leichtigkeit festhalten. Die Krystalle schmelzen schnell zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche bald an die Oberfläche steigt, sich unter heftigem Schäumen nach und nach entfärbt und zuletzt fest wird. Nach einigen Minuten ist dieser erste Theil der Reaction vorüber. Lässt man jetzt erkalten, so scheiden sich aus der Flüssigkeit weisse Nadeln aus, die, mit dem ungelöst Gebliebenen vereinigt, aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden und nun blendend weisse, weiche, biegsame Nadeln vom Schmelzpunkte 111° C. bilden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, 174.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 169, 252.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 177, 197.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 197, 285.
[5]) Wien. Akad. Ber. 76. Juniheft.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3Br_3O_2$
C	20.73	20.75
Br	69.40	69.16
H	1.05	0.86
O	—	9.22.

Dieselben stimmen mit den für Tribromresorcin berechneten sehr gut überein. Zur Vergleichung stellte ich noch Tribromresorcin durch directe Bromirung von Resorcin dar und fand beide Körper in sämmtlichen Eigenschaften vollkommen übereinstimmend.

Unterbricht man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pentabromresorcin nicht schon bei der Bildung von Tribromresorcin, sondern kocht so lange, bis sich alles klar gelöst hat, verdünnt sodann mit viel Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff heraus, so kann man aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit mit Aether einen in strahligen Krystallen erstarrenden Körper extrahiren, der mit Hilfe der von Weselsky und Baeyer angegebenen Reactionen leicht als Resorcin erkannt werden kann, auch dessen süssen Geschmack und die rothe Färbung mit Eisenchlorid zeigt.

Verhalten gegen Anilin und Phenol.

Wird Pentabromresorcin (3 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) übergossen, und die Reaction durch mässiges Erwärmen eingeleitet, so schmelzen beide Körper unter starker Erhitzung zusammen, ohne dass ein Auftreten von Bromwasserstoffsäure zu bemerken wäre. Die Schmelze enthält nun 2 Körper, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Alkohol leicht getrennt werden können. Der eine ist in viel siedendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten nahezu vollständig aus. Er wird durch oft wiederholtes Auskochen der Schmelze gewonnen, durch Umkrystallisiren gereinigt und kann dann durch Schmelzpunktbestimmung und Elementaranalyse leicht mit Tribromresorcin identificirt werden.

Der mit siedendem Wasser erschöpfte Rückstand wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in Form bräunlicher, stark glänzender Nadeln erhalten, die bei 121° C. schmelzen, in verdünnten Alkalien unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Die Vergleichung mit aus Anilin dargestelltem Tribromanilin und die Resultate der Elementaranalyse stellen es ausser Zweifel, dass diese Verbindung Tribromanilin sei.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3H_2.NH_2$
C	21.78	21.82
Br	72.50	72.72
H	1.45	1.21
N	4.35	4.24.

In ähnlicher Weise erhält man beim Zusammenschmelzen von Pentabromresorcin mit Phenol Tribromresorcin und Tribromphenol.

Beide Vorgänge finden ihre Deutung in folgenden Umsetzungsgleichungen:

$$\underbrace{3Br_2 . C_6Br_3HO_2}_{\text{Pentabromresorcin}} + \underbrace{2C_6H_5 . NH_2}_{\text{Anilin}} = \underbrace{3C_6Br_3H_3O_2}_{\text{Tribromresorcin}} + \underbrace{2C_6Br_3H_2.NH_2}_{\text{Tribromanilin}}$$

$$\underbrace{3Br_2 . C_6Br_3HO_2}_{\text{Pentabromresorcin}} + \underbrace{2C_6H_5 . OH}_{\text{Phenol}} = \underbrace{3C_6Br_3H_3O_2}_{\text{Tribromresorcin}} + \underbrace{2C_6Br_3H_2 . OH}_{\text{Tribromphenol}}.$$

Die beiden lose gebundenen Bromatome wirken hier substituirend wie freies Brom, nur mit dem Unterschiede, dass der austretende Wasserstoff nicht zur Bildung von Bromwasserstoffsäure sondern zur Lösung der Chinonbildung im Pentabromresorcin verwendet wird.

Tribromresochinon.

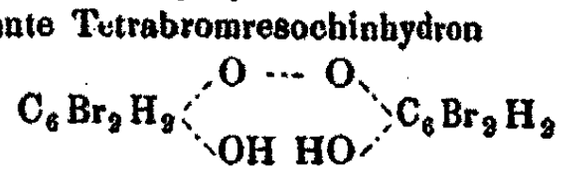
Während es leicht gelungen war, Pentabromresorcin in Resorcin zurückzuführen, scheiterten alle dahin zielenden Versuche bei Liebermann's und Dittler's Tribromresochinon. Ich habe mich durch die sorgfältigste Wiederholung der von diesen Forschern ausgeführten, quantitativen Versuche über die Bromabspaltung bei der Umwandlung von Pentabromresorcin in Tribromresochinon von der Genauigkeit ihrer Angabe überzeugt, dass sich das Letztere nur durch einen Mindergehalt von 2 (bei der Verdoppelung der Formeln von 4) Atomen Brom vom ersteren unterscheidet.

Es wäre nun zu erwarten gewesen, dass Zinn und Salzsäure daraus ebenfalls Resorcin zurückbilden müssen. Statt dessen verwandelten sich die gelben Krystalle des Tribromresochinons unter Einwirkung dieses Reductionsmittels in eine blassröthliche, amorphe Masse, die bei weiterem Kochen nicht mehr verändert wurde. Sie wurde abfiltrirt, gut gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig erhält man den neuen Körper in Form langer, rosenrother, seideglänzender Nadeln, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser aber vollständig unlöslich sind. Sie lassen sich bis 230° C. erhitzen, ohne sich zu verändern, dann bräunen sie sich, um sich bei circa 280° unter vorhergehender, theilweiser Schmelzung zu zersetzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche sich auf die empirischen Formeln $C_6Br_2H_4O_2$ und $C_{12}Br_4H_8O_4$ beziehen lassen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6Br_2H_4O_2$	Berechnet für $C_{12}Br_4H_6O_4$
C	26.70	27.26	26.86	26.96
H	1.34	1.41	1.49	1.13
Br	59.46	50.34	59.70	50.92
O	—	—	11.94	11.99.

Die Formel $C_6Br_2H_4O_2$ käme einem Dibromresorcin zu, $C_{12}Br_4H_6O_4$ könnte Tetrabromresochinhydron



oder Tetrabromdiresorcin

$$C_6Br_2H(OH)_2 \text{ --- } C_6Br_2H(OH)_2$$

sein.

Es ist bis jetzt nur jenes Dibromresorcin bekannt, welches durch Zersetzung des Tetrabromfluoresceïns erhalten wurde. Es schmilzt bei 92° C., kann also mit dem neuen Körper nicht identisch sein. Es sprechen aber auch alle Eigenschaften des letzteren und insbesondere sein hoch liegender Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Wasser dagegen, dass er vielleicht ein neues Dibromresorcin sei.

Den sichersten Aufschluss darüber gewährte die weitere Reduction. Durch mehrstündiges Kochen einer alkalischen Lösung dieses Körpers mit dreiprocentigem Natriumamalgam, nachheriges Ansäuern und Ausschütteln mit Aether konnte nämlich ein bromfreies Reductionsprodukt gewonnen werden. Es hinterblieb nach dem Abtreiben des Aethers in Form eines zähen, amorph erstarrenden Rückstandes, welcher in Wasser leicht löslich war und in keiner Weise krystallisirt erhalten werden konnte. Dies, sowie der herbe Geschmack und das Misslingen aller zum Nachweis des Resorcins angegebenen Proben, liessen es leicht als einen vom Resorcin total verschiedenen Körper erkennnen.[1])

Auch Tetrabromresochinhydron hätte mit Natriumamalgam Resorcin geben müssen, es bleibt also für den neuen Körper nur die Formel des Tetrabromdiresorcins übrig. Das Reductionsprodukt mit Natriumamalgam müsste dann Diresorcin sein. Dafür spricht in der That auch sein Verhalten bei der Destillation mit Zinkstaub, wobei es ausschliesslich Diphenyl gibt, welches durch Geruch, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse leicht als solches erkannt werden konnte.

[1]) Tribromresorcin lässt sich mit Natriumamalgam sehr leicht in Resorcin zurückverwandeln.

569. Richard Meyer und Joh. Rosicki: Ueber Derivate der Oxypropylbenzoësäure.

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Fortsetzung unserer Arbeit[1]) haben wir auf verschiedene Weise versucht, den Methyläther der Oxypropylbenzoësäure darzustellen, fanden aber, dass bei allen angewandten Reactionen Abspaltung von Wasser und Bildung des Propenylbenzoësäureäthers stattfindet. Schon früher erhielten wir diesen durch Behandlung der Oxysäure mit Salzsäuregas in methylalkoholischer Lösung. Erhitzt man die Säure lange Zeit mit Methylalkohol auf 130—150°, so bleibt der grösste Theil unangegriffen, und es bildet sich eine geringe Menge Propenylbenzoësäuremethyläther. Es wurde dann das Silbersalz der Oxysäure mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler erhitzt. Die Aetherification ging sehr rasch vor sich, aber auch hier hatte sich fast ausschliesslich der Methyläther der ungesättigten Säure gebildet. Doch gelang es, durch Destillation mit Wasserdampf aus diesem eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Flüssigkeit abzuscheiden, welche nach dem Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkte der Oxypropylbenzoësäure (155°) lieferte. Zur Analyse und zur Bestimmung des Siedepunktes war ihre Menge zu gering.

Es wurde ferner, um ein Acetylderivat der Oxypropylbenzoësäure zu erhalten, die Einwirkung von Chloracetyl und von Essigsäureanhydrid versucht. Beide Reagentien aber wirken nur wasserentziehend, und es entsteht wiederum Propenylbenzoësäure.

Von Interesse schien es, der Oxysäure Kohlensäure zu entziehen, um womöglich zu einem aromatischen Alkohol $C_6H_5.C_3H_6.OH$ zu gelangen. Salzsäure konnte nach den früher gemachten Erfahrungen zu diesem Zwecke nicht verwendet werden. Die Säure wurde deshalb in das Calciumsalz verwandelt und dieses mit überschüssigem Kalk in einer ter Meer'schen Retorte der Destillation unterworfen. Dabei wurde ein braunes Oel und eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz erhalten. Doch war auch die Ausbeute an flüssigem Destillat bei Anwendung von 25 g Oxysäure nur eine schlechte. — Es zeigte sich bald, dass der erwartete Alkohol nicht entstanden war. Das Oel bestand aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welche Brom kräftig entfärbten, und deren Hauptmenge zwischen 140—150° destillirte. Leider gelang es nicht, aus der geringen Menge einen reinen Körper zu isoliren, doch darf wohl als sicher angenommen werden, dass ein Propenyl- oder Allylbenzol entstanden war, dessen Siedepunkt innerhalb der angegebenen Grenzen liegt, und welches

[1]) Diese Berichte XI, 1790.

demnach wahrscheinlich von den beiden bekannten Allylbenzolen verschieden ist. — Die kleine Menge des krystallinischen Körpers konnte gereinigt und näher untersucht werden. Der Schmelzpunkt ist 205°, und alle sonstigen Eigenschaften sowie die Analyse zeigten, dass derselbe Paradiphenylbenzol ist. Mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung oxydirt, gab er Paradiphenylcarbonsäure, welche durch den Schmelzpunkt 216—217° identificirt werden konnte.

Von besonderem Interesse schienen uns die Produkte, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Oxysäure entstehen. Schon früher haben wir mitgetheilt, dass die letztere durch verdünnte Salzsäure unter Abspaltung von Wasser in die ungesättigte Propenylbenzoësäure übergeführt wird. Von dieser Säure haben wir noch die folgenden Salze dargestellt: Das Kupfersalz $(C_{10}H_9O_2)_2Cu + 7H_2O$; das Bariumsalz, weisse, glänzende Blättchen von der Formel $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$; das Ammoniumsalz, durchsichtige, wasserfreie Tafeln von der Formel $C_{10}H_9NH_4 . O_2$.

Kocht man die Oxysäure oder auch die Propenylbenzoësäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefässe, so bildet sich eine neue Säure, welche in Wasser und Alkohol noch viel schwerer löslich ist als die Propenylbenzoësäure, und deren Schmelzpunkt unscharf bei 255—260° liegt, also 100° höher als der der Propenylbenzoësäure (160°). Die Analyse ergab, dass die so erhaltene Säure mit der letzteren isomer ist. Auch ihr Silbersalz zeigte die Zusammensetzung des propenylbenzoësauren Silbers, $C_{10}H_9AgO_2$, und das Bariumsalz, welches sich im Aeusseren sehr bedeutend von dem der isomeren Säure unterscheidet, besitzt auffallenderweise auch den gleichen Krystallwassergehalt wie dieses, also die Formel $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$. — Die neue Säure entfärbt nicht oder doch nur sehr langsam Brom; Natriumamalgam und Wasser, welches die Propenylbenzoësäure in Cuminsäure überführt, lässt sie unverändert.

Die Bildung zweier isomerer Säuren aus der Oxypropylbenzoësäure durch Einwirkung von Salzsäure und unter Abspaltung von Wasser ist mit der Ueberführung der Tropasäure in die beiden Isomeren Atropasäure und Isatropasäure unter dem Einfluss desselben Reagens zu vergleichen. Auch die Eigenschaften der so erhaltenen Säuren zeigen mit jenen längst bekannten eine auffallende Analogie. Propenylbenzoësäure und Atropasäure sind beide ungesättigt; ihr Schmelzpunkt weicht nicht sehr bedeutend von dem der Oxysäure ab, aus welcher sie sich bilden; die neue Säure zeigt, wie die Isatropasäure, nicht deutlich ungesättigte Eigenschaften, und die Schmelzpunkte beider liegen etwa 100° höher als die ihrer Isomeren. Selbst in der Löslichkeit unterscheiden sich unsere beiden Säuren ähnlich von einander, wie die Atropa- und Isatropasäure.

Die Constitution der Propenylbenzoësäure dürfte nach den mitgetheilten Untersuchungen hinreichend festgestellt sein. Die neue Säure wird höchst wahrscheinlich mit der letzteren polymer sein. Es ist zu hoffen, dass die Darstellung eines Esters und die Bestimmung der Dampfdichte des letzteren diese Frage bestimmt entscheiden wird. Auch auf die Ursache, welche der Isomerie der Atropasäure und der Isatropasäure zu Grunde liegt, wird hierdurch voraussichtlich Licht geworfen werden.

Chur, 29. November 1878.

---

570. W. Kelbe: Ueber einen aus dem Harzöl durch Erhitzen desselben mit Schwefel entstehenden Kohlenwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erhitzt man die hochsiedenden Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums, das sog. Harzöl, mit Schwefel auf etwa 200° C., so entwickeln sich grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid. Steigert man, nachdem die Gasentwickelung vorüber ist, die Temperatur bis zum Sieden des Rückstandes, so geht bald ein in der Vorlage krystallinisch erstarrender Körper über. Derselbe wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und stellt dann eine in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirende Substanz dar, die bei 94—95° C. schmilzt.

Es scheint, dass alle Terpene die obige Reaction gemeinsam haben. Wenigstens entwickeln z. B. Pfeffermünz- und Terpentinöl mit Schwefel erhitzt, ebenfalls Schwefelwasserstoff, indem sich sehr hoch siedende, aber nicht krystallisirende Verbindungen bilden. Der Geruch des Pfeffermünz- resp. des Terpentinöls verschwindet dabei mehr und mehr.

Die obige Verbindung erhält man auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Harzöl unter Bildung von Phosphoroxychlorid. Es scheint danach, dass sich dieselbe durch Wasserentziehung unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlenstoff bildet. Sie lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern giebt bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff, der bei 86° C. schmilzt.

Die Elementaranalyse des Letzteren ergab:

C	91.5	und	91.6 pCt.
H	8.5	-	8.2 -
	100.0		99.8 pCt.

Derselbe löst sich ebenfalls leicht in Aether und Alkohol und lässt sich aus Letzterem gut umkrystallisiren. Er krystallisirt in Nadeln.

Nach Paul Curie (Jahresber. von Staedel 1874) entsteht auch durch Erhitzen von Colophonium mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{10}$, den er Colophthalin nennt. Derselbe scheint indess von dem aus Harzöl erhaltenen verschieden zu sein.

Carlsruhe, November 1878.

---

571. Th. Weyl: Ueber eine neue Reaction auf Kreatinin und Kreatin.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Institutes der Universität Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Versetzt man einige Cubikcentimeter frisch gelassenen, menschlichen Harn im Reagenzglase mit wenigen Tropfen einer sehr verdünnten, nur eben noch braunroth gefärbten, wässrigen Lösung von Nitroprussidnatrium und fügt tropfenweise verdünnte Natronlauge hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine schön rubinrothe Farbe an.

Diese Färbung erhält sich nur sehr kurze Zeit, in sehr verdünnten Harnen oft nur wenige Minuten, um einem intensiven Strohgelb Platz zu machen, welches durch die Einwirkung von Natronlauge auf Nitroprussidnatrium hervorgerufen wird.

Die eben beschriebene Reaction scheint für das Kreatinin charakteristisch zu sein. Wenigstens wird dieselbe von keinem der bisher aus dem Harne isolirten Körper hervorgerufen. Auch folgende Körper zeigten sie nicht: Unterschwefligsaures Natron, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Neurin, Schwefelharnstoff, Taurin, Glycocoll, Sarkosin, kohlensaures Guanidin, Kreatin, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Ferrocyankalium, Ferricyankalium.

Die Reaction wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Zucker[1]) und Eiweiss im Harne nicht verhindert, beeinträchtigt dagegen oder ganz verhindert durch erhöhte Temperatur. Ihre Empfindlichkeit ist eine wahrhaft überraschende. Die beschriebene Färbung war noch deutlich erkennbar, als die untersuchte Flüssigkeit 0.38 p. M. salzsaures Kreatinin, entsprechend 0.287 p. M. Kreatinin enthielt. Und zwar bezieht sich diese Angabe auf 5 ccm einer wässerigen Lösung, in welcher nur reines salzsaures Kreatinin, Natronlauge von 1.150 spec. Gew. und Nitroprussidnatriumlösung von 1.003 spec. Gew. vorhanden waren. In alkoholischen Lösungen ist die Empfindlichkeit der Reaction viel geringer. Sie war bereits verschwunden, als die zu untersuchende Flüssigkeit 75 Vol. Alkohol von 96 pCt., 25 Vol. Wasser und 0.76 p. M. salzsaures Kreatinin, entsprechend 0.57 p. M. Kreatinin enthielt. Auch

---

[1]) In einem Falle erhielt ich eine sehr deutliche Reaction, obgleich sich in dem untersuchten Harne mehr als 5.5 pCt. Zucker befanden.

diese Versuche wurden mit je 5 ccm Lösung angestellt. Ob die angegebenen Grenzen auch für reines Kreatinin gelten, gedenke ich in Kurzem zu entscheiden.

Da der normale menschliche Harn in 1500 ccm durchschnittlich 1.0 g Kreatinin enthält, und 5 ccm Harn zur Ausführung meiner Reaction genügen, weise ich mit derselben noch 0.0033 g = 0.66 p. M. Kreatinin im Harne nach.

Mit Ammoniak und Nitroprussidnatrium habe ich die Färbung auch in concentrirten Kreatininlösungen niemals erzielt. Ebensowenig, als ich an Stelle von Ammoniak Ammoniumcarbonat anwandte. Dagegen trat die Rothfärbung auf Zusatz von Natronlauge sofort hervor. Mit Natriumcarbonat und Nitroprussidnatrium wird nur eine sehr schwache Rothfärbung erhalten. Hinzugefügte Natronlauge verstärkte sie. Aus diesen Reactionen wird zu folgern sein, dass Natronlauge ein nothwendiges Erforderniss für das Auftreten der neuen Reaction ist. Dieser Schluss wird vielleicht auch durch folgenden Versuch gestützt werden. Der frisch gelassene, stark alkalisch reagirende Harn in einem Falle von Blasenkatarrh blieb bei Zusatz einiger Tropfen von Nitroprussidnatriumlösung unverändert. Eine geringe Menge von verdünnter Natronlauge verrieth die Anwesenheit des Kreatinins.

Da sich Kreatin sehr leicht in Kreatinin überführen lässt, wird sich auch ersterer Körper durch meine Reaction erkennen lassen, wenn sich nicht beide Stoffe neben einander in derselben Lösung befinden.

Eine wässerige Lösung von reinem Kreatin, welches Herr E. Baumann aus Sarkosin und Cyanamid dargestellt und mir für meine Versuche freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, zeigte meine Reaction nicht. Dagegen trat diese sofort ein, als das Kreatin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Kreatinin übergeführt war.

Mit Hülfe meiner Reaction konnte ich die Anwesenheit von Kreatin in der Kuhmilch wahrscheinlich machen. Nach einer später ausführlich zu beschreibenden Methode erhielt ich aus circa 2 l Milch das Kreatinin-Chlorzink in mikroskopischen Krystallen. Ich hoffe bald im Besitze einer für quantitative Bestimmungen ausreichenden Menge Substanz zu sein.

Die Reaction eignet sich vorzüglich dazu Liebig's Angabe zu demonstriren, dass Kreatinin in alkalischer Lösung allmälig in Kreatin übergeht. Circa 50 ccm normalen, menschlichen Harnes wurden am 25. October mit starker Natronlauge stark alkalisch gemacht. Der Harn blieb bei gewöhnlicher Temperatur in verkorkter Flasche stehen und zeigte noch am 4. November die Kreatininreaction sehr deutlich. Am 19. November blieb die Kreatininreaction aus. Sie trat dagegen von neuem auf, als der Harn kurze Zeit mit Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge versetzt wurde.

Es scheint, dass diese Reaction interessante Aufschlüsse über Verbreitung, Entstehung und Schicksale des Kreatins und Kreatinins im Organismus wird gewähren können. Mit diesen Untersuchungen bin ich gegenwärtig beschäftigt und werde mir gestatten, der Gesellschaft seiner Zeit von deren Resultaten Mittheilung zu machen.

---

572. Max Conrad: Ueber Acetopropionsäure und ihre Identität mit Levulinsäure.

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

Die Untersuchung über die Richtigkeit meiner früher ausgesprochenen Ansicht[1]) über die Identität der aus Acetsuccinsäureester durch Verseifung gewonnenen Acetopropionsäure mit der zuerst von B. Tollens und A. v. Grote rein dargestellten Levulinsäure,[2]) hat sich durch verschiedene andere Versuche, die mich eben beschäftigten, ziemlich verzögert. Die bisher erhaltenen Resultate meiner im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführten Arbeiten über dieses Thema erlaube ich mir jetzt mitzutheilen.

Zunächst war mein Bestreben darauf gerichtet, die Darstellung der Acetopropionsäure noch zu vereinfachen. Da ich den Acetdichloressigester durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht in Dichloraceton und Kohlensäure zerlegen konnte,[3]) so wiederholte ich diese Art der Zersetzung auch beim Acetsuccinsäureester und zwar mit gutem Erfolge.

Acetsuccinsäureester wird beim Erhitzen mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade sofort zersetzt, und die Reaction ist vollendet, wenn keine Kohlensäure mehr entweicht. Wird die Flüssigkeit dann der fractionirten Destillation unterworfen, so steigt die Temperatur, wenn der Alkohol, das Wasser und die wässerige Salzsäure übergegangen sind, ziemlich rasch auf 200—210°, die Hauptmasse geht aber erst zwischen 235° bis 245° über. Der bei 200—210° siedende Theil besteht aus unverseiftem Acetopropionsäureester, die zwischen 235—245° übergegangene Portion aber aus Acetopropionsäure. — Nimmt man statt der wässerigen Salzsäure alkoholische, so überwiegt die Menge des Acetopropionsäureesters die der freien Säure.

---

[1]) Ann. d. Chem. 188, 223.

[2]) Ann. d. Chem. 175, 181.

[3]) Ann. d. Chem. 186, 285. Die Zersetzung des Acetdichloressigesters geht ebenfalls schon beim Erhitzen desselben auf dem Wasserbade von Statten und liefert wohl das reinste Präparat, das von Dichloraceton zu erhalten ist. Ueberhaupt wird die Darstellung einer grossen Reihe von Ketonen, wie ich mich bereits überzeugt habe, am einfachsten und billigsten durch Zersetzung der verschiedenen einfach und zweifach substituirten Acetessigester mit verdünnten Säuren geschehen können.

In ähnlicher Weise gelingt auch die Zersetzung des Acetsuccinsäureesters durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Acetopropionsäure und ihr Aethylester werden in diesem Falle am besten durch Ausschütteln mit Aether und nachherige Destillation rein gewonnen.

Zum Vergleiche der Acetopropionsäure mit Levulinsäure stellte ich mir letztere anfangs nach den Angaben, die B. Tollens und A. v. Grote machten, dar, später aber, nachdem die Zersetzung des Acetsuccinsäureesters mit Salzsäure so gut von Statten ging, versuchte ich auch in ähnlicher Weise die Zersetzung des Rohrzuckers mit Salzsäure. Ich löste 500 g Zucker in einem Liter Wasser, setzte ungefähr 250 g rohe, concentrirte Salzsäure zu und erwärmte dies Gemenge in einer Schale auf dem Wasserbade. Alsbald schieden sich humusartige Stoffe aus, die sich viel leichter absetzen und abpressen lassen, als die bei der Zersetzung mit Schwefelsäure gebildeten Huminsubstanzen. Es wurde so lange unter steter Erneuerung des verdunsteten Wassers erwärmt, bis sich keine solche braunen, flockigen Absätze mehr zeigten, dann wurde die klare Lösung auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft, und das geringe Volumen der zurückbleibenden, syrupförmigen Masse so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis nur noch wenig in denselben überging. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Flüssigkeit destillirt, und gegen 70 g einer bei 230—250° siedenden Säure erhalten, die dasselbe Verhalten zeigte wie die Levulinsäure. Da die Gewinnung der Levulinsäure durch Erhitzen des Rohrzuckers mit Schwefelsäure umständlicher und weniger ergiebig ist, so ist diese Art der Darstellung zu empfehlen.

Was die Prüfung der Identität der Levulinsäure mit Acetopropionsäure betrifft, so kann ich bis jetzt Folgendes mittheilen.

Der anfangs von Tollens und Grote gefundene Schmelzpunkt der Levulinsäure wurde später von denselben corrigirt[1]) und bei der Schwierigkeit der Beobachtung hinlänglich übereinstimmend mit dem der Acetopropionsäure gefunden.

Der Siedepunkt der Levulinsäure, von der ich ungefähr 600 g dargestellt habe, liegt wie der der Acetopropionsäure bei 239° (uncorrigirt), ebenso zeigen die Aethylester beider Säuren denselben Siedepunkt.

Das specifische Gewicht wurde bei beiden Säuren bei einer Temperatur von 15° gegen Wasser von derselben Temperatur zu 1.135 gefunden.

Auf Brechungsexponent und Dispersionsvermögen wurden beide Säuren von Hrn. E. Kittler im physikalischen Institut

[1]) Diese Berichte X, 1442.

des Hrn. Prof. Kohlrausch mittelst des Abbé'schen Refractometers untersucht, wobei sich folgendes Resultat ergab:

	Brechungsexponent n D für d. Linie D	Dispersionsvermögen δn	Temperatur
Acetopropionsäure	1.4449	0.0064	18°
Levulinsäure . .	1.4452	0.0064	17°,5.

Das Silbersalz der Acetopropionsäure erhielt ich in den meisten Fällen ebenso wie das levulinsaure Salz in langen Tafeln krystallisirt, deren Enden nur nach einer Seite hin sichtbar waren; gelegentlich erhielt ich aber auch die von Tollens und Grote beschriebenen Formen.

Die Löslichkeitsbestimmung des acetopropionsauren und levulinsauren Silbers ergab für das erste den Lösungscoefficienten 0.89 bei 22°, für das letztere 0.87 bei 20°.

Das Calciumsalz der Acetopropionsäure, dem ich früher keine besondere Aufmerksamkeit schenkte, erhielt ich bei wiederholten Versuchen aus wässeriger Lösung stets in Form nadelförmiger Krystalle, und auch der Krystallwassergehalt, den ich früher nicht bestimmt hatte, ist übereinstimmend mit dem von Tollens und Grote gefundenen.

0.1882 g der lufttrockenen Krystalle gaben 0.0846 $CaSO_4$.

0.3138 g verloren bei 130° 0.0373 H_2O.

	Berechnet für $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
Ca	13.07 pCt.	13.22 pCt.
H_2O	11.76 -	11.88 - .

Wenn auch bis jetzt die verschiedenen anderen Salze und die Zersetzungsprodukte noch nicht studirt worden sind, so ist doch nach dem Vorhergehenden die Identität beider Säuren kaum mehr zu bezweifeln. Da die Levulinsäure bis jetzt nach den Versuchen von Tollens u. Grote u. Fr. Bente aus Rohrzucker, Inulin, Carraghenzucker, Gummi arabicum, Filtrirpapier, Holz[1]) und auch aus Traubenzucker erhalten wurde, so geht durch die Identität der Levulinsäure mit Acetopropionsäure hervor, dass in allen diesen Körpern, wie dies schon Hr. Tollens betont hat, fünf Kohlenstoffatome mindestens normal miteinander verbunden sind. Die Bildung dieser Säure aus den verschiedenen Kohlenhydraten ist auf den Austausch von Hydroxyl gegen den Wasserstoff eines anderen Kohlenstoffatomes zurückzuführen.[2])

Chemisches Institut der Forstlehranstalt Aschaffenburg.

[1]) Diese Berichte X, 1157 und VIII, 416.
[2]) Bayer, diese Berichte III, 72.

573. Peter Griess: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. December.)

In meiner Abhandlung „Ueber die Einwirkung von Cyan auf Amidobenzoësäure und Anthranilsäure in wässeriger Lösung" (diese Berichte XI, 1985) finde ich die Formel des Amidobenzoësäurepercyanids unrichtig und diejenigen anderer Verbindungen (S. 1987) in einer Weise wiedergegeben, die meine Anschauung über die Constitution bezüglicher Verbindungen nicht hinreichend genau auszudrücken im Stande ist.

Aus diesem Grunde fühle ich mich veranlasst, die dort erwähnten Formeln hier noch einmal und zwar in der Form, wie ich sie in meinem Manuscripte aufgestellt habe, folgen zu lassen.

I. Cyan und Metamidobenzoësäure

a. in Alkohol:

Amidobenzoësäurepercyanid: $\begin{array}{l} CN \\ \dot{N}H_2 . C_6H_4 . COOH \\ \dot{C}N \end{array}$

Carbimidamidobenzoësäure: $\begin{array}{l} NH . C_6H_4 . COOH \\ \dot{C}NH \\ \dot{N}H . C_6H_4 . COOH \end{array}$

Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure: $\begin{array}{l} NH . C_6H_4 . COOH \\ \dot{C}NH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array}$

b. in Wasser:

Amidobenzoësäurepercyanid: $\begin{array}{l} CN \\ \dot{N}H_2 . C_6H_4 . COOH \\ \dot{C}N \end{array}$

Cyancarbimidamidobenzoësäure: $\begin{array}{l} NH . C_6H_4 . COOH \\ \dot{C}NH \\ \dot{C}N. \end{array}$

II. Cyan und Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure)

a. in Alkohol:

Oxäthylcyanamidobenzoyl: $\begin{array}{l} NH . C_6H_4 . CO \\ \dot{C}N — — — \vdots \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array}$

b. in Wasser:

Bicyanamidobenzoyl: $\begin{array}{l} NH . C_6H_4 . CO \\ \dot{C}N — — — \vdots \\ \dot{C}N. \end{array}$

574. G. Vortmann: Vorläufige Mittheilung.

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

Im letzten Heft des Journ. f. pr. Chemie (N. F. Bd. 18, Hft. 5 u. 6) giebt Hr. Jörgensen einen Theil der Resultate seiner Arbeiten über Kobaltammoniakverbindungen bekannt, indem er gleichzeitig noch weitere Mittheilungen in Aussicht stellt. Da ich nun seit einiger Zeit auch über denselben Gegenstand arbeite, will ich in Folgendem kurz angeben, in welcher Richtung ich die Untersuchung mir reserviren möchte.

Pyrophosphorsaures Natron erzeugt in Lösungen von Luteokobaltsalzen einen aus zarten, röthlichgelben Blättchen bestehenden Niederschlag, der sich durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und Ammoniak auszeichnet. C. D. Braun[1]), welcher diese Verbindung zuerst untersuchte, findet für dieselbe die Formel

$$3(12H_3N.Co_2O_3) + 5P_2O_5 + 40H_2O$$

und betrachtet sie als ein Doppelsalz des ortho- und des metaphosphorsauren Luteokobaltoxydes:

$$2(12H_3N.Co_2O_3.\overset{III}{P_2}O_5 + 8H_2O)$$
$$+ (12H_3N.Co_2O_3.3\overset{I}{P_2}O_5 + 24H_2O).$$

Gibbs[2]) hat in neuerer Zeit dasselbe Salz untersucht und für dasselbe die Formel

$$Co_2(NH_3)_{12}.P_4O_{13}.(OH)_2 + 5H_2O$$

aufgestellt; sowohl Braun als auch Gibbs bemerkten, dass die Flüssigkeit nach der Fällung alkalisch reagirte. —

Meinen Untersuchungen zufolge bildet sich zuerst die Verbindung

$$Co_2(NH_3)_{12}.P_4O_{13}.(ONa)_2,$$

die erst nach sehr langem Auswaschen mit heissem Wasser Natron abgiebt und dafür Wasser aufnimmt. Ausser dieser Verbindung scheint sich unter gewissen Umständen noch eine natriumärmere Verbindung zu bilden.

Fügt man pyrophosphorsaures Kali zu einer Luteokobaltsalzlösung, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit kleine, gelbe, ölartige Tropfen abscheiden, die nach längerem Stehen bisweilen krystallinisch erstarren und aus einem kaliumhaltigen Kobaltsalz bestehen.

Pyroantimonsaures Kali giebt in Luteokobaltsalzlösungen einen ebenfalls kaliumhaltigen, blättrigkrystallinischen Niederschlag [3]).

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 125, 153.

[2]) Proc. Am. Acad, Vol. XI, pag. 29.

[3]) Meine bisherigen Antimon- und Ammoniakbestimmungen machen die Formel $Co_2(NH_3)_{12}.(Sb_2O_7K_2)_3$ sehr wahrscheinlich.

Mit der Analyse dieser Verbindungen bin ich eben beschäftigt, und gedenke ich auch das Verhalten der pyrophosphor- und pyroantimonsauren Alkalien zu den Kobaltdecamin- und -octaminsalzen in den Bereich meiner Untersuchungen aufzunehmen.

Wien, Lab. des Hrn. Prof. E. Lippmann, 2. Dec. 1878.

---

575. F. Beilstein: Ueber Perchlorphenolchlorid $C_6Cl_5(HO).Cl_2$.

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

Die Bildung dieses Körpers wurde wiederholt beobachtet beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung der Acetylverbindung des m-Chloranilins, behufs Darstellung der isomeren Trichloraniline. Namentlich dann trat der Körper auf, wenn durch Zufall mehr als die theoretische Menge Chlor eingeleitet wurde. Wahrscheinlich entsteht er auch bei der Einwirkung von Chlor auf freies m-Chloranilin. Zu seiner Darstellung leitet man überschüssiges Chlor in eine Lösung von 1 Thl. m-Chloracetanilid $C_6H_4Cl_m.NH(C_2H_3O)$ in 4 Thl. Essigsäure (90 pCt.), fällt mit Wasser und entzieht dem Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit 50 procentiger Essigsäure die niedriger gechlorten Acetanilide. Das Ungelöste übergiesst man mit Schwefelkohlenstoff, welcher das neue Chlorid sofort auflöst und Tetrachloracetanilid hinterlässt. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abdestillirt und hinterlässt stark gefärbte Krystalle, welche man mit Alkohol wäscht und dann wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt.

Perchlorphenolchlorid, C_6Cl_7HO, bildet prachtvolle, grosse, dicke, farblose Säulen. Schmlzp. 78.5—80°. Aeusserst leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, sehr schwer in Essigsäure (von 50 pCt.).

Die Analysen lassen keinen Zweifel an der Natur der Substanz. Die gleich zu erwähnende Spaltung bestätigt vollkommen die angenommene Constitution. Die Verbrennungen wurden nach Kopfer ausgeführt, dabei aber die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat überstreut.

	Berechnet		Gefunden	
C_6	72	21.3	21.1	—
H	1	0.3	0.3	—
Cl_7	248.5	73.7	—	73.4
O	16	4.7	—	—
	337.5	100.0		

Alkalien zerlegen das Perchlorphenolchlorid total. Eine sehr glatte Einwirkung erfolgt aber beim Erhitzen des Körpers mit der 10 fachen Menge absoluten Alkohols auf 230°. Der Alkohol entzieht dann zwei Atome Chlor, und es hinterbleibt Perchlorphenol. Das-

selbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 183—184°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_6Cl_5 . OH$.

	Berechnet		Gefunden	
C_6	72	27.0	26.6	—
H	1	0.4	0.6	—
Cl_5	177.5	66.6	—	66.5
O	16	6.0	—	—
	266.5	100.0.		

Das Perchlorphenolchlorid entspricht dem Pentachlorthymol von Lallemand [1]). Da dieser Körper beim Erhitzen in Propylen und Trichlorkresol zerfällt, kann ihm nur die Constitution

$$(OH).C_6Cl_3 \begin{cases} . CH_3 \\ . C_3H_7 \end{cases} . Cl_2$$

zukommen. Dann ist aber die Formel des Thymolderivates $C_{10}H_{11}Cl_5O$ und nicht $C_{10}H_9Cl_5O$, wie Lallemand annimmt.

Analoge Körper mögen ferner das Pentachlor- oder Pentabromorcin von Stenhouse [2]) sein und ebenso die von diesem Chemiker dargestellten Verbindungen: Pentachlor- und Pentabromresorcin. Liebermann und Dittler [3]) wiesen bereits nach, dass in diesen Körpern zwei Atome Chlor oder Brom besonders lose gebunden sind.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

---

576. Julius Thomsen: Ueber Genauigkeit thermochemischer Zahlenresultate.

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

In meiner Abhandlung XXVII (Journal für practische Chemie [2] 17, 166) habe ich auf einen Angriff von Hrn. Berthelot (Compt. rend. 77, 24) bezüglich der Genauigkeit meiner thermochemischen Messungen geantwortet. Ich zeigte l. c., dass die Differenzen zwischen den von Hrn. Berthelot und von mir gemessenen Lösungswärmen verschiedener Salze grösstentheils aus Ungenauigkeiten in den Untersuchungen Berthelot's stammen. Ich unterwarf einige derjenigen Salze, für welche sich die grössten Differenzen zeigten, einer neuen Untersuchung, und zwar wählte ich solche Salze heraus, die leicht rein darzustellen sind, die wasserfrei, luftbeständig und so leicht löslich sind, dass jede Schwierigkeit in der Erreichung eines genauen Resultats verschwindet. Ich wählte folgende Salze: KCl, Am_2SO_4, $NaNO_3$, KBr und PbN_2O_6, für welche die von Hrn. Berthelot bestimmten

---

[1]) Jahresberichte der Chemie 1856, 619.

[2]) Annalen der Chemie 168, 174.

[3]) Ebendaselbst 169, 252.

Lösungswärmen bezugsweise um + 230, — 330, + 400, — 370 und — 620° mit den von mir gemessenen differirten.

Das Resultat war folgendes:

		KCl	Am_2SO_4	$NaNO_3$	KBr	PbN_2O_6
Thomsen	1878 .	— 4440°	— 2370°	— 5060°	— 5080°	— 7600°
	1877 .	— 4413	— 2368	— 5012	— 5066	— 7627
Berthelot		— 4190	— 2700	— 4660	— 5450	— 8220

Die neue Untersuchung hat demnach völlig die Genauigkeit meiner älteren Messungen bestätigt und dadurch Irrthümer in den von Hrn. Berthelot angegebenen Werthe von + 350 bis — 600° nachgewiesen und zwar für Salze, bei welchen die Messung der Lösungswärme am leichtesten und genauesten geschehen kann. In derselben Abhandlung berichtigte ich durch neue Versuche einen älteren, in einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte VI, 710) angegebenen Werth für die Lösungswärme des wasserfreien Natriumsulfats und zeigte, dass die Lösungswärme von 460 bis 175° je nach dem physischen Zustande des Salzes variirt; der erste Werth gilt für das vorher geschmolzene Salz, der letztere dagegen für ein sehr lockeres Produkt.

Diese Mittheilung hat Hrn. Berthelot veranlasst, einen neuen Angriff auf meine Resultate zu machen (Ann. de chim. et de phys. V, 14, 445). Hr. Berthelot geht ganz stillschweigend über die oben nachgewiesene, starke Differenz in der Lösungswärme der fünf Salze hin; ich muss desshalb annehmen, dass er seinen Irrthum erkannt hat. Bezüglich der Lösungswärme des Natriumsulfats erklärt Hr. Berthelot, dass der von ihm angegebene Werth 780° mit meiner Zahl 460° übereinstimmt, wenn man die verschiedenen Versuchstemperatur berücksichtigt; doch ist leider die Versuchstemperatur in seinen Untersuchungen keine constante, und eine Angabe derselben fehlt gewöhnlich. Ich habe dagegen von Anfang an stets meine Versuchstemperatur so nahe wie möglich bei 18° C. gehalten; dadurch wurden die Resultate unmittelbar vergleichbar, während Resultate, welche bei verschiedenen Temperaturen erhalten worden sind, nur durch Correctionen, deren Bestimmung gewöhnlich besondere Versuche erfordert, vergleichbar werden.

Die andere Zahl, 175°, welche ich für lockeres, wasserfreies Natriumsulfat erhalten habe, will Hr. Berthelot dagegen nicht adoptiren, was mir freilich ziemlich gleichgültig sein könnte, wenn nicht Hrn. Berthelot's Argumentirung der Art wäre, dass ich eine ernste Einrede gegen dieselbe machen muss.

Wenn meine Zahlenwerthe nicht mit der Hypothese Berthelot's oder mit seinen experimentellen Resultaten

übereinstimmen, erklärt Hr. Berthelot schlechthin meine Resultate für ungenau, und dass die Ursache in der Unreinheit meiner Substanzen oder in einer ungenauen Schätzung der Temperatur zu suchen ist; aber ein Schein von Beweis ist selten zugegen. Sowohl ältere als neuere Abhandlungen von Hrn. Berthelot geben viele Beweise dieser Art; ich werde einige hervorheben.

In den Ann. chim. phys. IV, 29, 455 (1873) bespricht Hr. Berthelot den Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme; zwei Jahre vorher hatte ich eine grosse Reihe sorgfältig durchgeführter Versuche über die specifische Wärme wässriger Lösungen publicirt (Pogg. Ann. 142, 337—379); aus den in meiner Abhandlung enthaltenen Werthen berechnet nun Hr. Berthelot die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur[1]) und findet, dass dieselbe bald positiv, bald negativ, bald gross und bald gering sei. Dieses Resultat stimmt nicht mit den Hypothesen Berthelot's; „*les variations calculées pour un tel intervalle me paraissent surpasser de beaucoup de la réalité.*" Zufälligerweise hat Hr. Berthelot einige Versuche über die Neutralisationswärme bei 9° und 18° gemacht; die beobachteten Differenzen waren weit geringer, „*et si faibles même que je n'oserais les garantir.*" Für das schwefelsaure Ammoniak sollte nach meinen Untersuchungen über die specifische Wärme die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur + 68° für einen Grad betragen, während die Aenderung für das schwefelsaure Natron — 25° sein würde. Hierzu bemerkt Hr. Berthelot pag. 456: „*La formation du sulfate d'ammoniaque en particulier devrait dégager, d'après les calculs ci-dessus, d'autant plus de chaleur que l'on opère à une température plus élevée: résultat contredictoire avec la diminution de stabilité que les sels ammoniacaux éprouvent sous l'influence de l'échauffement. Aussi je pense qu'un tel résultat n'a rien de réel, et qu'il est la conséquence des petites erreurs — — —; il suffirait d'admettre une erreur d'un centième sur chacune des trois chaleurs spécifiques correspondentes pour faire disparaître l'anomalie. En un mot, j'attribue la variation indiquée par la calcul aux erreurs commises par M. Thomsen — — —. En resumé, la variation avec la température des chaleurs de neutralisation relatives aux sels alcalins est très faibles et ne peut pas être calculée avec certitude, d'après les chaleurs specifiques actuellement connues.*" Nach Hrn. Berthelot's Hypothese ist demnach die Neutralisationswärme nur in sehr geringem Grade von der Temperatur abhängig; einige von ihm zufällig gemachte Beobachtungen scheinen seine Hypothese zu bestätigen; aus meinen Untersuchungen über die specifische Wärme

[1]) Die Berechnung besteht nur darin, dass Hr. Berthelot die von mir berechneten Werthe mittheilte. (Siehe meine Abhandlung S. 375—376.)

der Lösungen folgt dagegen ein bedeutender Einfluss der Temperatur; folglich sind meine Untersuchungen ungenau; dieses ist die Beweisführung Berthelot's.

Schon 2—3 Monate später war die Unhaltbarkeit der Berthelot'schen Hypothese und die Genauigkeit meiner Messungen der specifischen Wärme der Lösungen bewiesen, indem ich meine Abhandlung: „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung" publicirte (diese Berichte VI, 1330). In dieser Abhandlung hatte ich den Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme durch direkte Versuche gemessen und die vollständigste Uebereinstimmung mit den aus der specifischen Wärme abgeleiteten Resultaten erhalten. Die Neutralisationsversuche umfassten die Bildung der Salze: schwefelsaures Natron, schwefelsaures Ammoniak, Chlornatrium und Chlorammonium, und die Neutralisation wurde bei etwa 9° und 25° vollzogen. Die Resultate wurden in der folgenden Tafel zusammengestellt (S. 1337). Die Aenderung der Neutralisationswärme für eine Temperaturerhöhung von 1° C. beträgt:

Zusammensetzung der gebildeten Lösung	nach den direkten Neutralisationsversuchen	berechnet aus der specifischen Wärme
$Na_2SO_4 + 401H_2O$ . . .	— 27°	— 29°
$Am_2SO_4 + 401H_2O$ . . .	+ 69	+ 65
$NaCl + 201H_2O$	— 43	— 45
$AmCl + 201H_2O$	+ 2.6	— 3

Berthelot's Hypothese, dass der Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme sehr gering sein sollte, und sein auf diese Hypothese gegründeter Angriff auf die Genauigkeit meiner Versuche, wurden beide durch diese Untersuchung unhaltbar. Nach der Publication meiner besprochenen Abhandlung führt Hr. Berthelot stets das Wort für die grosse Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur, freilich ohne irgend eine Andeutung bezüglich der Ursache seiner neuen Meinung; meine Abhandlung scheint für ihn gar nicht zu existiren.

In ähnlicher Weise ging es auch, nachdem ich in einer Abhandlung (diese Berichte V, 181) die völlige Ungültigkeit der von Hrn. Berthelot in den Abhandlungen: *Sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote* u. s. w. berechneten Zahlenwerthe bewiesen hatte. Hr. Berthelot war gleich bei der Hand mit einer Kritik (Compt. rendus 74, 1045), die eine Ungenauigkeit meiner Untersuchung in Aussicht stellen sollte. Seine späteren Untersuchungen bestätigten aber die Berechtigung meines Angriffs vollkommen, wie es aus der folgenden Tafel, die die wichtigsten Zahlenwerthe enthält, deutlich hervorgeht:

	Berthelot 1871	Thomsen 1872	Berthelot 1874
(N, O)	+ 6900°	—	— 43400°
(NO, O)	+ 3000	+ 19568°	+ 19400
(N_2O_3, O, Aq) . .	— 13200	+ 36840	+ 36260

Wie übereilt Hr. Berthelot in vielen Fällen urtheilt, geht in recht bezeichnender Art aus seinem letzten Angriffe (Ann. chim. et phys. V. 14, 451) hervor. Hr. Berthelot findet in einer meiner vorläufigen Mittheilungen (Berichte V, 770) für die Lösungswärme der Bromwasserstoffsäure 19207° angegeben, während meine gleichzeitig zur Aufnahme in Poggendorffs Annalen (Bd. 148, S. 199) eingesandte vollständige Abhandlung den Werth 19936° enthält (beide Abhandlungen haben das Datum October 1872). Scharfsinnig bemerkt Hr. Berthelot nun l. c. (siehe auch Ann. chim. et phys. V. 4, 478): „*La première erreur d'évaluation était due, soit à l'impureté du gaz bromhydrique, soit à la détermination inexacte de son poid, soit à quelque hypothèse imparfaite sur la loi du refroidissement des appareils;*“ die wahre Ursache hat Hr. Berthelot aber nicht erkannt, die Zahl 19207° ist nämlich ein Schreibfehler, es ist die Lösungswärme der Jodwasserstoffsäure. Sehr leicht konnte Hr. Berthelot dieses beobachtet haben, denn einige Linien weiter unten steht dieselbe Zahl 19207° als Lösungswärme der Jodwasserstoffsäure; auch ist die Zahl 19207 durchaus nicht als Lösungswärme der Bromwasserstoffsäure benutzt worden, sondern die richtige Zahl 19936°, denn l. c. findet die folgende Berechnung statt:

$$(Br.H.Aq) - (BrH.Aq) = (Br.H)$$
$$28276 - 19936 = 8440.$$

Wäre nun 19207 anstatt 19936 benutzt worden, so müsste das Resultat 9169 und nicht 8440 geworden sein. In der gleichzeitig abgegebenen Abhandlung in Pogg. Ann. S. 202 findet man genau dieselben Werthe, sowie auch zur Vergleichung den von Hrn. Berthelot bestimmten, ungenauen Werth 21150°, welchen er einige Jahre später auf 20000° herabgebracht hat. Dass ich meine Zahl nach der seinigen „*sans faire aucune remarque*“ geändert habe, wie Hr. Berthelot sowohl 1875 wie 1877 l. c. zu meinen scheint, ist dennoch ein Irrthum; meine aus dem Jahre 1872 stammende Zahl 19936° ist die einzige, die ich je benutzt habe.

Hr. Berthelot muss wissen, dass meine thermochemischen Untersuchungen ein selbständiges Gebäude bilden, dessen einzelne Theile ich alle selbst herbeigeschafft habe, und dass ich keine fremden Zahlenwerthe benütze. Nur ganz ausnahmsweise habe ich bei der Besprechung meiner Resultate einige Werthe anderer

Beobachter herbeigezogen, stets aber Werthe von untergeordneter Bedeutung und mit Angabe der Quelle. Ganz anders verhält es sich mit den thermochemischen Arbeiten Berthelot's, die keinem systematisch geordneten Plan zu folgen scheinen, und in welchen Zahlenwerthe verschiedener Experimentatoren oft so vermischt sind, dass es schwierig zu beobachten ist, welchen Antheil Hrn. Berthelot's Versuche in den berechneten Zahlenwerthen haben. Auch sind die Abhandlungen oft so hypothesenreich, dass es nicht leicht zu unterscheiden ist, was Hypothese und was experimentelles Resultat ist.

In seinen breiten, oft sehr wenige neue Thatsachen enthaltenden Abhandlungen thermochemischen Inhalts macht Hr. Berthelot einen Angriff auf die Genauigkeit meiner Versuche und den Werth meiner theoretischen Betrachtungen. Viel Papier und gar zu viele Zeit würde es erfordern, alle zu beantworten, und ich überlasse es desshalb einfach der Zukunft, in dieser Beziehung über Recht und Unrecht zu urtheilen.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, December 1878.

---

577. L. Pebal: Ueber die Einwirkung von Unterchlorsäure auf Aethylen.

Vorläufige Mittheilung.

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

Seit längerer Zeit werden in meinem Laboratorium Untersuchungen angestellt über die Einwirkung von Unterchlorsäure auf organische Substanzen.

Nachdem E. Mulder und G. J. W. Bremer (Diese Berichte XI, 1958) sich auf einem ähnlichen Gebiete bewegen, indem sie die Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Kohlenwasserstoffe studiren, so fühle ich mich veranlasst eines der sicheren Ergebnisse unserer Untersuchungen schon jetzt mitzutheilen.

Hr. E. Fürst liess Unterchlorsäure und Aethylengas im Sonnenlichte zusammentreten und erhielt so eine ölige Flüssigkeit, welche bei längerem Verweilen über Schwefelsäure krystallisirte. Die Lösung dieser Krystalle schied nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat, eingedampft, ein Salz aus, welches die charakteristischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des glycolsauren Kalkes hat. Das unmittelbar durch Einwirkung beider Gase erhaltene Produkt ist jedoch chlorhaltig und wurde durch die Elementaranalyse und Chlorbestimmung als Monochloressigsäure erkannt.

Diese und ähnliche Versuche, welche sich auch auf Körper aus der Reihe der aromatischen Verbindungen erstrecken, mussten im

Beginne der Herbstferien wegen der Uebersiedlung des Laboratoriums in das neue Gebäude eingestellt werden; sie werden jedoch bei günstigem Sonnenlicht wieder aufgenommen und später ausführlich veröffentlicht werden.

---

578. Georg Fraude: Ueber Aspidospermin, ein Alkaloid der Quebrachorinde.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 9. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe dieses Jahres erhielt Hr. Baeyer durch Hrn. F. Schickendanz eine Quantität Rinde von *Aspidosperma Quebracho* (Schlechtendahl) zur näheren Untersuchung zugesandt, in welcher Hr. Schickendanz eine krystallisirende Substanz von den allgemeinen Eigenschaften eines Alkaloids aufgefunden hatte.

Hr. Schickendanz theilt über das Vorkommen des Quebrachobaumes Folgendes mit: „*Aspidosperma Quebracho* ist ein in der Provinz Santiago und in der Thalebene, in der die Stadt Catarmarca liegt, ziemlich häufig vorkommender Baum; auf dieser Seite des Ambato kenne ich nur eine Gruppe dieser Bäume, welche am Ausgang der Quebreda del Molle etwa 4 Leguas östlich von Pilciao wächst. Daher die Rinde. Der Baum gehört zu den Apocineen und ist von Schlechtendahl *Aspidosperma Quebracho* getauft. Seit vielen Jahren ist die Rinde als Fiebermittel in Gebrauch und soll, nach der Meinung mehrerer Aerzte in Tucuman, der Chinarinde in der Wirkung nahezu gleichkommen.“

Hr. Dingler, Custos des hiesigen botanischen Gartens, hatte die Freundlichkeit, folgende kurze, pharmacognostische Beschreibung der vorliegenden Rinde zu geben: „Die mit einigen fast reifen Früchten mitgetheilten Rindenstücke von *Aspidosperma Quebracho* sind etwa 1—2 cm dick, und zwar ist die äussere Hälfte in eine von tiefen Rissen durchzogene Borke umgewandelt und mit einer dünnen Korklage bedeckt. Die Borke ist an unverletzten Stellen von bräunlich gelber, ins röthliche ziehenden Farbe, auf frischen Durchschnitten mehr oder weniger roth, von dunkleren, gelbbräunlichen, unregelmässig concentrischen, mit einander zusammenfliessenden Linien (Korklamellen) durchzogen und weisslich punktirt. Diese weisslichen, verschieden grossen Punkte erfüllen das ganze Gewebe ziemlich dicht und erweisen sich unter dem Mikroskop als stark sclerenchymatisch verdickte Elemente. Die noch in unversehrtem Zustande befindliche innere Rinde ist von blasser, gelblicher Farbe, grobfaserig und durch nach verschiedenen Richtungen unregelmässig verlaufende, schief aufsteigende Faserzüge ausgezeichnet. Die sclerenchymatischen Zellen

und Zellgruppen sind auch hier auf dem Querschnitt zu erkennen, doch heben sie sich nicht so deutlich ab, wie in den verkorkten Partien."

Bemerkenswerth ist noch, dass das Holz des Quebrachobaumes in letzter Zeit als Gerbmaterial in grösserer Menge importirt worden ist.

Behufs Darstellung des Alkaloids, dessen Untersuchung mir von Hrn. Baeyer übertragen wurde, führte folgende Methode am besten zum Ziel. 1.5 kg der fein contundirten Rinde wurden in einem passend construirten Apparat nach der Deplacirungsmethode mit 5 l Wasser, dem 100 g conc. Schwefelsäure zugemischt waren, kalt extrahirt. Der tief dunkelbraun gefärbte Auszug schmeckt stark bitter und zeigt den eigenthümlichen Geruch der Chinaextrakte. Zur Entfernung der Gerbsäuren und des grössten Theils der Farbstoffe wird derselbe mit conc. Bleiacetatlösung in geringem Ueberschuss gefällt. Nach Filtration und Entbleien mit Schwefelwasserstoff wird mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, das sich ausscheidende Gerinnsel abfiltrirt, bei mässiger Temperatur getrocknet und mit starkem Weingeist extrahirt. Der vom Alkohol nicht gelöste Rückstand besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat. Das braun gefärbte, alkoholische Extrakt wird längere Zeit mit Thierkohle gekocht, nach dem Filtriren der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt, und ein fast gleiches Volum warmen Wassers hinzugegeben. Bei langsamem Verdunsten scheidet sich das Alkaloid in braun gefärbten Krystallmassen ab. Diese werden durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Kohle und weitere Behandlung, wie eben angegeben, gereinigt. Nach 4—5maligem Umkrystallisiren erhält man das Alkaloid in kleinen, weissen, prismatischen Krystallen mit einzelnen stark glänzenden Flächen. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Es schmilzt bei 205—206° C. Beim stärkeren Erhitzen wird es theilweis zersetzt und entwickelt zum Niesen reizende Dämpfe mit entfernt acroleïnähnlichem Geruch. Beim Schmelzen mit Kali zeigt sich der Geruch der Pyridin- resp. Chinolinbasen. Die salz- und schwefelsauren Salze sind sehr wasserlöslich. Die Lösungen besitzen einen intensiv bitteren, den Chininlösungen ähnlichen Geschmack. Das salzsaure Salz wird durch Sublimatlösung flockig weiss gefällt, Phosphorwolframsäure giebt einen weissen, amorphen Niederschlag. Das Platinsalz muss mit einiger Vorsicht dargestellt werden. Man löst das Alkaloid in sehr geringen Mengen Salzsäure und giebt dann conc. Platinlösung in geringem Ueberschuss hinzu, der sich ausscheidende, krystallinische Niederschlag wird abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen. Eine Lösung des Platinsalzes in Wasser färbt sich bei längerem Stehen und beim Erwärmen bei Anwesenheit von überschüssigem Platinchlorid tief violett.

Das hierbei entstehende Oxydationsprodukt ist noch nicht näher untersucht. Das Salz wird zuerst im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet und kann dann ohne Gefahr der zur Analyse nöthigen Trockentemperatur ausgesetzt werden.

Bei der Analyse des Alkaloids wurden bei einem zuletzt aus absolutem Alkohol umkrystallisirten und bei 120° C. getrockneten Präparate folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	
C	74.99	74.92	—	—	pCt.
H	8.50	8.30	—	—	-
N	—	—	8.23	8.30	- .

Die Analyse des bei 120° getrockneten Platinsalzes (III. und IV. verschiedene Darstellungen) ergab die Werthe:

	I.	II.	III.	IV.	
C	46.70	—	—	—	pCt.
H	5.56	—	—	—	-
Pt	—	17.44	17.45	17.48	- .

Die Ergebnisse der Analyse führen zu den Formeln $C_{22}H_{30}N_2O_2$ oder $C_{22}H_{28}N_2O_2$. Es verlangen:

	$C_{22}H_{30}N_2O_2$	$C_{22}H_{28}N_2O_2$
C	74.57 pCt.	75.00 pCt.
H	8.47 -	7.96 -
N	7.90 -	7.96 - .

Für das Platinsalz:

	$(C_{22}H_{31}N_2O_2)_2PtCl_6$	$(C_{22}H_{29}N_2O_2)PtCl_6$
C	47.12 pCt.	47.29 pCt.
H	5.53 -	5.19 -
Pt	17.60 -	17.68 - .

Ein genaueres Studium des von mir Aspidospermin genannten Alkaloides, mit dem ich beschäftigt bin, wird entscheiden, welche von beiden Formeln die richtige ist, und ob die Constitution desselben in einem so nahen Zusammenhange mit der Chiningruppe steht, wie die Aehnlichkeit der Zusammensetzung und der physiologischen Wirkung vermuthen lassen.

---

579. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. VI. Mittheilung.

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

Ueber die Einwirkung einiger Diazosulfosäuren auf Phenole.

Bereits am Ende des Jahres 1875 habe ich die Beobachtung gemacht, dass durch Einwirkung der von R. Schmitt entdeckten Diazobenzolsulfosäure auf Phenol oder phenolartige Körper eine Reihe inter-

essanter Verbindungen entstehen, die sämmtlich durch einen mehr oder weniger hervortretenden Farbstoffcharakter ausgezeichnet sind. Im Frühjahr des darauf folgenden Jahres habe ich in einer Mittheilung[1]) an diese Berichte der von mir aufgefundenen Reaction Erwähnung gethan und mir gleichzeitig das Studium des durch dieselbe vorgezeichneten Gebietes vorbehalten, welches mich denn auch seit jener Zeit, allerdings mit Unterbrechungen, in Anspruch genommen hat.

Die stark ausgeprägte Farbstoffnatur der neuen Verbindungen liess von Anbeginn die Vermuthung in mir rege werden, dass letztere geeignetenfalls eine nutzbringende Verwendung in der Färberei erfahren könnten, und ich habe aus diesem Grunde schon damals einige meiner Präparate einem mir befreundeten Farbentechniker behufs zweckentsprechender Prüfung übergeben. Dass meine Vermuthung durchaus richtig gewesen ist, dafür sind die werthvollen gelben, rothen und violetten Farbstoffe, die jetzt in der That technisch mit Hülfe jener Reaction gewonnen werden, und deren Anzahl sich so zu sagen von Tag zu Tag vergrössert, ein mehr denn hinreichender Beweis. Die technischen Produkte sind im Handel unter den Namen Poirrier'sches Orange No. I und II, Chrysoin, Tropaeolin, Aechtroth, Roccellin etc. bekannt. Einige von mir dargestellte, typische Vertreter dieser neuen Farbstoffgruppe beabsichtige ich in dem Nachfolgenden kurz zu beschreiben, während ich eine ausführlichere Beschreibung derselben nebst Angabe der analytischen Daten auf eine spätere Zeit verschiebe.

Parazosulfoxylbenzol-Phenol

$$C_6H_4(\overset{4}{SO_3H})\overset{1}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4(\overset{4}{OH}).$$

Die Darstellung des Parazosulfoxylbenzol-Phenols wird in der Weise bewerkstelligt, dass man in eine Lösung von Phenol in der 10fachen Menge 10procentiger Kalilauge eine dem Phenole äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure[2]) nach und nach unter Umrühren einträgt. Die in Folge der Reaction sich tief gelbroth färbende Flüssigkeit wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und hiernach in der Hitze mit Essigsäure übersättigt, worauf beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung hellgelber Blättchen erfolgt, welche sich als das saure Kaliumsalz der darzustellenden Verbindung erweisen. Durch Abfiltriren werden die ausgeschiedenenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit wenig Thierkohle gereinigt. Behufs Gewinnung der freien Säure aus dem Kaliumsalze wird dieses in seiner conc. wässerigen Lösung heiss mit sehr viel überschüssiger, starker Salzsäure versetzt, wodurch die

---

[1]) Diese Berichte IX, 627.

[2]) Hierunter verstehe ich die von R. Schmitt (Jahresber. f. Chem. 1859, 468) aus Sulfanilsäure dargestellte Diazophenylschwefelsäure.

Säure sich krystallinisch abscheidet. Zu ihrer Reinigung werden die Krystalle abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und hierauf aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisirt.

Die freie Säure krystallisirt aus conc. wässeriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer, die schon von kaltem Wasser leicht und sehr leicht von heissem aufgenommen werden. Auch von heissem Alkohol werden sie reichlich gelöst, dagegen fast gar nicht von Aether oder Salzsäure. Salpetersäure, selbst wenn dieselbe mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt ist, zersetzt sie beim Kochen und zwar unter Bildung von zunächst ölig sich abscheidenden, später zu gelben Krystallen erstarrenden Produkten. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe und Hinterlassung schwer verbrennbarer Kohle.

Die Säure hat die Eigenschaft, mit Basen saure und neutrale Salze zu bilden, die meist gut krystallisiren.

Saures Kaliumsalz, $C_{12}H_9N_2SO_4K$. Ausser auf die schon oben erwähnte Weise kann dieses Salz auch durch Kochen einer conc. wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorkalium erhalten werden. Dasselbe bildet starkglänzende, gelbe, zarte, rhombische oder sechsseitige Blättchen, welche meist unvollkommen ausgebildet sind und sich in heissem Wasser leicht, in kaltem nur sehr schwer lösen.

Saures Bariumsalz, $(C_{12}H_9N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$. Wird durch Einwirkung von Chlorbarium auf eine heisse, wässerige Lösung der Säure erhalten und krystallisirt in rothgelben, mikroskopischen Täfelchen, die selbst in kochendem Wasser schwer und in kaltem sehr schwer löslich sind.

Neutrales Bariumsalz, $C_{12}H_8N_2SO_4Ba$. Wird aus heisser, stark ammoniakalischer Lösung der freien Säure durch Versetzen mit Chlorbarium als ein orangefarbiger, aus kleinen Wärzchen bestehender Niederschlag gewonnen, der in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist.

Die nun folgenden Verbindungen gleichen, was ihre Darstellung und Eigenschaften betrifft, im Allgemeinen der vorerwähnten, und werde ich mich daher bei Beschreibung derselben auf die Anführung einzelner charakteristischer Unterscheidungsmerkmale beschränken.

Metazosulfoxylbenzol-Phenol,

$$C_6H_4(\overset{3}{SO_3H})\overset{1}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4(\overset{4}{OH_4}),$$

entsteht, wenn man Metadiazobenzolsulfosäure [1]) auf eine alkalische Lösung von Phenol einwirken lässt. Sie ist leicht löslich in Wasser,

[1]) Hierunter verstehe ich die Diazosäure, welche erhalten wird, wenn man die von R. Schmitt aus Nitrobenzol gewonnene Amidobenzolsulfosäure mit salpetriger Säure behandelt.

und zwar in der Kälte und Wärme wenig verschieden; ebenso verhält sie sich gegen Alkohol, dagegen ist sie unlöslich in Aether. Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten in fünfseitigen, langen, schmalen, violettschimmernden Blättchen.

Saures Kaliumsalz, $C_{12}H_9N_2SO_4K$. Krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser etwas leichter löslich sind als das entsprechende Salz der vorhergehenden Verbindung.

Azobenzol-Sulfoxylphenol,

$$C_6H_5N \equiv \overset{1}{N}C_6H_3(\overset{3}{SO_3H})(\overset{4}{OH}).$$

Es wird durch Einwirkung von Salpetersäure-Diazobenzol auf eine äquivalente Menge der von Kekulé beschriebenen Orthophenolsulfosäure [1]) in alkalischer Lösung erhalten. Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen so gut wie unlöslich. Aus einer concentrirten, kalten, wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von starker Salzsäure in zarten, rhombischen, gelbroth glänzenden Blättchen abgeschieden, die sich beim Umrühren in mikroskopischen Nädelchen verwandeln.

Beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erscheint sie mitunter in grossen, rhombischen, kirschrothen Tafeln oder Säulen.

Saures Kaliumsalz, $C_{12}H_9N_2SO_4K$. Bildet längliche, meist vierseitige, zarte, stark glänzende Blättchen oder auch Nadeln.

Die aus den beigefügten rationellen Formeln ersichtliche Constitution der drei oben erwähnten Verbindungen ist durch deren Zersetzungen beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure festgestellt worden. Es liefern nämlich:

die erste: Sulfanilsäure (Paramidobenzolsulfosäure) und Paramidophenol;

die zweite: Metamidobenzolsulfosäure (α-Amidophenylsulfosäure von Limpricht) und Paramidophenol;

die dritte: Anilin und Amidophenolsulfosäure, d. h. dieselbe, welche von Post [2]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Paramidophenol erhalten wurde.

Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, wie die der drei vorerwähnten Säuren, ist schon im Jahre 1873 von Hrn. Tschirvinsky [3]) unter dem Namen Monosulfooxyazobenzolsäure beschrieben worden. Er erhielt dieselbe durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das von mir entdeckte Phenoldiazobenzol, d. h. also auf die-

---

[1]) Von Kekulé wurde die Säure ursprünglich als Metaphenolsulfosäure bezeichnet.

[2]) Diese Berichte VII, 164.

[3]) Ebendaselbst VI, 561.

selbe Weise, wie ich drei Jahre früher [1]) die Darstellung der ersten aller bekannten Azosulfosäuren, nämlich der Azobenzolsulfosäure aus Azobenzol und Schwefelsäure, bewirkt habe. Durch vergleichende Versuche habe ich mich überzeugt, dass die in Rede stehende Säure mit der oben unter dem Namen Parazosulfoxylbenzol-Phenol beschriebenen Verbindung identisch ist.

Parazosulfoxylbenzol-Orthonitrophenol,

$$C_6 H_4 (\overset{4}{S} O_3 H) \overset{1}{N} = N C_6 H_3 (\overset{2}{N} O_2) (\overset{4}{O} H).$$

Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Paradiazobenzolschwefelsäure auf Orthonitrophenol erhalten; sie krystallisirt aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, entweder in schönen, gelben Nadeln oder auch in wohlausgebildeten, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen. Von heissem Wasser wird sie ziemlich leicht aufgenommen, und die heisse, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Beim Erhitzen der Verbindung im trockenen Zustande tritt starke Verpuffung ein.

Parazosulfoxylbenzol-Resorcin

$$C_6 H_4 (\overset{4}{S} O_3 H) \overset{1}{N} = N C_6 H_3 (OH)_2.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man Paradiazobenzolsulfosäure auf eine alkalische Lösung von Resorcin einwirken. Die alkalische Flüssigkeit wird nach kurzem Stehen mit Essigsäure versetzt, wodurch sich beim Erkalten das saure Kaliumsalz der Säure abscheidet; dies wird durch Umkrystalliren gereinigt und durch Zusatz eines grossen Ueberschusses starker Salzsäure zu seiner wässerigen Lösung die Säure in Freiheit gesetzt. Durch verdünnte Salzsäure kann das Salz nicht zersetzt werden.

Die freie Säure krystallisirt in spitzen, rhombischen, oft nadelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Sie ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol und kaltem Wasser sehr schwer, in Aether fast unlöslich. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt.

Saures Kaliumsalz, $C_{12} H_9 N_2 SO_5 K$. Krystallisirt in rothgelben, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich sind. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Salzsäure gefällt.

Saures Bariumsalz $(C_{12} H_9 N_2 SO_5)_2 Ba + 4\frac{1}{2} H_2 O$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 208.

Metazosulfoxylbenzol-Resorcin,

$$C_6 H_4 (\overset{3}{S}O_3 H) \overset{1}{N} = N C_6 H_3 (OH)_2.$$

Krystallisirt in feinen, gelbrothen Nadeln, die in heissem und kaltem Wasser etwas leichter löslich, als die vorhergehende Verbindung, aber wie diese in Aether unlöslich sind.

Saures Kaliumsalz. Es bildet in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, hygroskopische Nadeln.

Was die bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure stattfindende Zersetzung der beiden Resorcinverbindungen anbelangt, so wird:

die erste in Sulfanilsäure und Amidoresorcin,

die zweite in Metamidobenzolsulfosäure und Amidoresorcin

gespalten, wodurch die Constitution, so weit sie durch die beigefügten Formeln ausgedrückt ist, bestätigt wird.

Es wurde oben erwähnt, dass das Paradiazosulfoxylbenzol-Phenol auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Phenoldiazobenzol gebildet wird. Hr. N. O. Witt hat, einer Privatmittheilung zufolge, in gleicher Weise das von Baeyer und Jäger[1]) beschriebene Resorcindiazobenzol mit Schwefelsäure behandelt und dabei eine Verbindung erhalten, welche mit den beiden eben beschriebenen Resorcinverbindungen gleiche Zusammensetzung hat. Hr. Witt war so gütig, mir im Sommer vergangenen Jahres eine Probe des Kaliumsalzes der so gewonnenen Verbindung unter dem Namen Tropaeolin R zuzuschicken; es hat sich ergeben, dass dieselbe mit dem Parazosulfoxylbenzol-Resorcin identisch ist.

Parazosulfoxylbenzol-Orcin,

$$C_6 H_4 (\overset{4}{S}O_3 H) \overset{1}{N} = N C_7 H_5 (OH)_2.$$

Krystallisirt in kleinen, gelbrothen Nadeln, die in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Saures Kaliumsalz, $C_{13} H_{11} N_2 SO_5 K + 2H_2 O$.

Parazosulfoxylbenzol-Salicylsäure,

$$C_6 H_4 (\overset{4}{S}O_3 H) \overset{1}{N} = N C_6 H_3 (\overset{2}{O}H) (\overset{1}{C}OOH).$$

Schöne, goldgelbe Nadeln, die in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer und in Aether unlöslich sind; von Alkohol werden sie leichter aufgenommen, als von Wasser.

Saures Bariumsalz, $(C_{13} H_9 N_2 SO_6)_2 Ba$. Durch Einwirkung von Chlorbarium auf eine heisse, wässerige Lösung der freien Säure erhalten, bildet es einen hellgelben, anfangs etwas schleimigen Nieder-

---

[1]) Diese Berichte VIII, 151.

schlag, der sich beim Kochen in starkglänzende, unregelmässig sechseitige Blättchen verwandelt. In kochendem Wasser sind dieselben schwer, in kaltem sehr schwer löslich.

Azosulfoxylxylol-Resorcin,

$$C_8 H_8 (SO_3 H) N = N C_6 H_3 (OH)_2.$$

Feine, gelbrothe Nadeln, die sich schwer in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser lösen, dagegen in Aether unlöslich sind. Von Alkohol werden sie leichter als von Wasser aufgenommen.

Metazosulfoxylbenzol-α-Naphtol,

$$C_6 H_4 (\overset{3}{SO_3} H) \overset{1}{N} = \alpha\text{-}N C_{10} H_6 (OH).$$

Aus seiner orangefarbigen, wässerigen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, erhält man es in sehr kleinen, schwarzgrünen Blättchen, die, auf einem Uhrglas verrieben, im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden violett erscheinen. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, ebenso verhält es sich gegen Alkohol; von Aether wird es nicht aufgenommen.

Metazosulfoxylbenzol-β-Naphtol,

$$C_6 H_4 (\overset{3}{SO_3} H) \overset{1}{N} = \beta\text{-}N C_{10} H_6 (OH).$$

Durch Salzsäure wird es aus seinen Lösungen zunächst als braunrothes Oel abgeschieden, das erst nach einiger Zeit zu feinen Nadeln erstarrt. In Wasser und Alkohol ist es schon in der Kälte sehr leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich. Auf einem Uhrglas verrieben, zeigt es, wie das vorhergehende, goldgrünen Glanz, erscheint aber im durchfallenden Lichte roth.

Saures Bariumsalz, $(C_{16} H_{11} N_2 SO_4)_2 Ba + 5 H_2 O$. Wird durch Behandeln einer heissen, wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorbarium in Form gelbrother, goldglänzender Schuppen erhalten. Es ist selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich.

Azobenzol-β-Sulfoxylnaphtol,

$$C_6 H_5 N = \beta\text{-}N C_{10} H_5 (SO_3 H) (OH).$$

Es wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfosäure erhalten und krystallisirt in rothbraunen Nädelchen von goldgrünem Flächenschimmer, welche in Alkohol und Wasser viel schwerer als die vorhergehende Verbindung löslich sind.

Saures Bariumsalz $(C_{16} H_{11} N_2 SO_4)_2 Ba$. Scheidet sich beim Versetzen einer verdünnten, heissen, wässerigen Lösung der Säure mit Chlorbarium in sehr kleinen, aus mikroskopischen Blättchen zusammen-

gesetzten, gelbrothen Wärzchen ab, deren Löslichkeit selbst in heissem Wasser äusserst gering ist.

Ausser diesen drei von mir dargestellten Naphtolfarbstoffen existiren noch drei andere von gleicher empirischer Zusammensetzung nämlich die beiden von Poirrier dargestellten:

1) Orange No. I, $C_6H_4(\overset{4}{S}O_3H)\overset{1}{N} = \alpha\text{-}NC_{10}H_6(OH)$, erhalten durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol,

2) Orange No. II, $C_6H_4(\overset{4}{S}O_3H)\overset{1}{N} = \beta\text{-}NC_{10}H_6(OH)$, erhalten durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf β-Naphtol, und

3) eine von Hrn. A. W. Hofmann[1]) entdeckte Verbindung: $C_6H_5N = \alpha\text{-}NC_{10}H_5(SO_3H)(OH)$, erhalten durch Einwirkung von Diazobenzol auf α-Naphtolsulfosäure.

Letztere Verbindung, deren Darstellung in seiner unten citirten Mittheilung: „Ueber einen neuen Farbstoff" beschrieben ist, hält Hr. Hofmann mit dem von ihm untersuchten Handelsprodukt für identisch. Mir scheint die Richtigkeit dieser Ansicht zweifelhaft, da, soviel ich ermitteln konnte, ein Farbstoff von dieser Constitution vor jener Zeit überhaupt nicht im Handel vorgekommen ist; ich glaube vielmehr aus den sonstigen Angaben schliessen zu können, dass das von Hrn. Hofmann untersuchte, technische Produkt das Poirrier'sche Orange No. II gewesen ist.

In derselben Weise, wie die drei Eingangs beschriebenen Azosulfosäuren, werden auch die zuletzt erwähnten sechs Naphtolverbindungen beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure zerlegt, und aus den so gewonnenen Spaltungsprodukten ist es auch hier möglich, Rückschlüsse auf die Constitution der ursprünglichen Verbindungen zu machen.

Parazosulfoxylbenzol-βNaphtolsulfosäure,

$$C_6H_4(\overset{4}{S}O_3H)\overset{1}{N} = \beta\text{-}NC_{10}H_5(SO_3H)(OH).$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Paradiazobenzolsulfosäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol eingetragen, die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Essigsäure angesäuert und kochend heiss mit Chlorbarium versetzt. Das beim Erkalten sich abscheidende Bariumsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt und mit einer quantitativen Menge Schwefelsäure zersetzt. Beim Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade hinterbleibt die Säure als gelbrothe, krystallinische Masse, die in Alkohol und Wasser in jedem Verhältniss löslich ist.

Saures Bariumsalz, $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt in tief orangerothen, mikroskopischen Nadeln, welche sich sehr schwer in kaltem und schwer in heissem Wasser lösen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1378.

Azonaphtalinsulfoxyl-β-Naphtol,
$C_{10}H_6(SO_3H)N = \beta\text{-}NC_{10}H_6(OH)$.

Dieser schöne, rothe Farbstoff wurde zuerst von Caro durch Einwirkung der von Clève beschriebenen Diazonaphthionsäure [1]) auf β-Naphtol dargestellt und wird von der Bad. Anilin- und Sodafabrik schon seit länger als einem Jahr unter dem Namen Aechtroth in den Handel gebracht.

Das zu nachstehenden Versuchen verwendete Material wurde mir von Hrn. Caro gütigst zu diesem Zweck überlassen.

Das Azonaphtalinsulfoxyl-β-Naphtol ist schon in kaltem Alkohol mit blutrother Farbe sehr leicht löslich und scheidet sich aus der zum Kochen erhitzten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen, rothbraunen Nädelchen aus, die beim Zerreiben ein blutrothes Pulver liefern. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem ziemlich leicht, dagegen fast unlöslich in Aether. Es ist geschmacklos und zersetzt sich beim Erhitzen in einer Probirröhre unter Hinterlassung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle.

Saures Bariumsalz, $(C_{20}H_{13}N_2SO_4)_2Ba$. Wird beim Versetzen der ziemlich concentrirten, heissen, wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorbarium als braunrother, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag erhalten.

Azosulfobenzoësäure-α-Oxynaphtoësäure,
$C_6H_3(SO_3H)(COOH)N = \alpha\text{-}NC_{10}H_5(OH)(COOH)$.

Wird durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure [2]) auf eine alkalische Lösung der von Eller beschriebenen [3]) α-Oxynaphtoësäure erhalten. Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und Blättchen von brauner Farbe und mit bronzefarbigem Flächenschimmer, die sich in heissem Wasser schwer und sehr schwer in kaltem Wasser lösen.

Azodibromsulfoxylbenzol-Dioxynaphtalin,
$C_6H_2Br_2(SO_3H)N = NC_{10}H_5(OH)_2$.

Entsteht durch Einwirkung von Diazobrombenzolsulfosäure [4]) auf Dioxynaphtalin. Aus kochendem Wasser, worin dasselbe ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich ist, wird es auf Zusatz von Salzsäure in violettbraunen, mikroskopischen Nädelchen abgeschieden.

---

[1]) Aus der aus Naphtylamin entstehenden Amidonaphtalinsulfosäure gewonnen. (Clève, Jahresber. 1876, 676.)

[2]) Diese Diazosulfobenzoësäure wurde aus der von mir beschriebenen (Journ. pr. Chemie V, 245), schwer löslichen Amidosulfobenzoësäure dargestellt.

[3]) Ann. Chem. u. Pharm. 152, 275.

[4]) R. Schmitt, Ann. Chem. u. Pharm. 120, 156.

580. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber ein neues Glucosid (Bestandtheil von Lupinus luteus).

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

Bei Untersuchung von Lupinenkeimlingen, welche zuerst im Dunkeln, später im Licht vegetirt hatten [1]), beobachteten wir, dass aus den wässrigen Extrakten neben Asparagin ein in kleinen, concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirender Körper sich ausschied. In grösserer Menge erhielten wir denselben aus Lupinenpflanzen, welche im Garten gezogen worden waren. Er erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Glucosid, welches allem Anschein nach mit keinem der bis jetzt bekannt gewesenen Stoffe dieser Art identisch ist. Wir wollen ihm den Namen Lupinin beilegen [2]).

Zur Darstellung dieses Körpers extrahirten wir die getrockneten Pflanzen in der Wärme mit 50procentigem Weingeist und fällten die Extrakte mit Bleiessig aus. Der voluminöse Niederschlag, in welchen das Lupinin eingeht, wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit viel Wasser erwärmt und auf ein Filter gebracht. Aus der ablaufenden Flüssigkeit schied sich beim Erkalten das Lupinin als gelblich weisse, fein krystallinische Masse ab.

Ueber seine Eigenschaften sind folgende Angaben zu machen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser; auch in heissem Wasser und in Weingeist ist es schwer löslich. In Ammoniak löst es sich sehr leicht mit tiefgelber Farbe (ebenso in Kali- oder Natronlauge); auf Zusatz von Säuren scheidet es sich nach einiger Zeit unverändert wieder ab in Form eines gelblichen Niederschlags, der unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln zusammengesetzt erscheint. An der Luft färbt sich die ammoniakalische Lösung allmählig dunkler (indem das gelöste Glucosid offenbar unter dem Einfluss des Alkalis eine langsame Zersetzung erleidet); mit Bleiacetat und Bleiessig giebt sie citrongelbe Niederschläge. Beim anhaltenden Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Lupinin in ein unlösliches, gelbes Spaltungsprodukt und Zucker. Wir hatten bis jetzt nicht Material genug, um den letzteren rein darstellen und vollständig untersuchen zu können; doch haben wir constatirt, dass er in der Wärme sowohl Fehling'sche Flüssigkeit als auch alkalische Cyanquecksilber- und Silber-

---

[1]) Wir verwendeten diese Pflänzchen für unsere Untersuchung über die Eiweisszersetzung in Keimlingen (man vergl. diese Berichte XI, 520).

[2]) Cassola (Ann. Chem. Pharm. 18, 308) und Eichhorn (Landw. Versuchsstationen, 9, S. 272) haben mit diesem Namen eine alkaloidartige Substanz bezeichnet, welche sich aus den Lupinensamen abscheiden lässt. Nachdem aber Siewert (Landw. Versuchsstat. 12, S. 306) und Beyer (ebendas. 14, S. 161) diese Substanz als ein Gemenge verschiedener Basen (dessen Hauptbestandtheil wahrscheinlich Dimethylconydrin ist) erkannt haben, ist der Name Lupinin wieder disponibel geworden.

Lösung reducirt, und dass er durch Bierhefe in Gährung versetzt wird; er ist daher als Glycose zu bezeichnen, und da seine Lösung die Polarisationsebene nach rechts dreht, so kann man vermuthen, dass es Dextrose ist.

Auch beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Lupinin langsam in die oben genannten Stoffe (die anfangs klare Lösung scheidet gelbe Flocken ab, und gleichzeitig lässt sich Zucker in derselben nachweisen). Wir reinigten daher das rohe Lupinin nicht durch Umkrystallisiren aus Wasser, sondern durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Ausfällen durch Essigsäure [1]). Ein Präparat von hübschem Ansehen erhält man, wenn man eine mit verdünntem ammoniakhaltigem Weingeist dargestellte Auflösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, oder dieselbe (nach schwachem Erwärmen) mit Essigsäure neutralisirt. Das Lupinin scheidet sich dann langsam in feinen Nadeln ab, welche nach dem Trocknen eine lockere, seidenglänzende, gelblichweisse Masse bilden.

Zur Analyse verwendeten wir Präparate von zwei verschiedenen Darstellungen; unter dem Mikroskop erschienen dieselben ganz homogen. Die für den Kohlen- und Wasserstoffgehalt der bei 100° getrockneten Substanz gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{29}H_{39}O_{16}$, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	Mittel	für $C_{29}H_{39}O_{16}$
C	54.75	54.73	54.42	54.63 pCt.	54.72 pCt.
H	5.42	5.49	5.49	5.47 -	5.03 -
O	—	—	—	— -	40.25 - .

Doch würden auch die Formeln $C_{29}H_{34}O_{16}$ (mit 54.54 pCt. Kohlenstoff und 5.33 pCt. Wasserstoff) und $C_{29}H_{33}O_{16}$ (mit 54.63 pCt. Kohlenstoff und 5.18 pCt. Wasserstoff) sich mit den Resultaten der Analysen vereinen lassen [2]). — Die lufttrockenen Krystalle enthielten 7 Mol. Krystallwasser (gef. 16.6 pCt., ber. 16.5 pCt.).

Das bei der Zerlegung des Lupinins entstehende, gelbe Spaltungsprodukt, für welches wir den Namen Lupigenin vorschlagen, zeigt folgende Eigenschaften. Es ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser und löst sich nur schwierig in Weingeist. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte mit gelber Farbe; auf Zusatz von Salpetersäure nimmt diese Lösung eine intensiv gelbrothe, auf Zusatz von festem Kaliumbichromat eine rothbraune Farbe an. In

[1]) Die ammoniakalische Lösung des Rohpräparats gab in einigen Fällen nach dem Zusatz von Essigsäure sofort einen geringen, flockigen Niederschlag. Derselbe wurde rasch abfiltrirt; aus dem Filtrat schied sich dann das Lupinin langsam in reinerem Zustande ab.

[2]) Dass die Analysen für den Wasserstoffgehalt um einige Zehntelprocent zu hohe Zahlen geliefert haben, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil das bei 100° getrocknete Lupinin an der Luft sehr schnell Wasser anzog.

Ammoniak löst es sich sehr leicht zu einer tiefgelben, in stärkerer Concentration gelbbraunen Auflösung; Säuren fällen es daraus in amorphen, gelblichen oder bräunlichen Flocken. Lässt man die ammoniakalische Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich eine Ammoniumverbindung des Lupigenins als lebhaft citrongelbes, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver aus. Diese Verbindung ist leicht löslich in überschüssigem Ammoniak, schwer löslich in Wasser. Sie ist leicht zersetzbar; schon kaltes Wasser entzieht ihr einen Theil des Ammoniaks; beim Erwärmen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren wird sie rasch zerlegt; das Lupigenin scheidet sich dabei in blassgelben, unkrystallinischen Flocken ab. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt das Lupigenin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (jedoch erst in ziemlich hoher Temperatur) und sublimirt dann unter partieller Zersetzung zu einer lockeren, aus blassgelben Krystallflittern bestehenden Masse.

Für die Analyse verwendeten wir eine aus der krystallinischen Ammoniumverbindung abgeschiedene, bei 100° getrocknete Lupigeninprobe. Für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben ergaben sich Zahlen, welche mit der Formel $C_{17}H_{12}O_6$ übereinstimmen:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III[1])	Mittel	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_6$
C	65.64	65.12	65.22	65.33 pCt.	65.38 pCt.
H	4.22	4.35	—	4.29 -	3.85 -
O	—	—	—	— -	30.77 - .

Auch die Formel $C_{17}H_{13}O_6$ würde zu den Resultaten der Analyse passen; weniger gut die Formel $C_{17}H_{14}O_6$, welche 64.97 pCt. Kohlenstoff und 4.44 pCt. Wasserstoff verlangt.

Um die Zusammensetzung der Ammoniumverbindung zu bestimmen, wurde eine mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschene, dann zwischen Fliesspapier abgepresste und an der Luft getrocknete Probe derselben mit salzsäurehaltigem Wasser erhitzt, das dabei abgeschiedene Lupigenin auf einem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen, im Filtrat das Chlorammonium vermittelst des Knop'schen Azotometers bestimmt. Wir fanden auf 100 Th. Lupigenin 5.63 Th. Ammoniak. Eine Verbindung, welche auf 1 Mol. $C_{17}H_{12}O_6$ 1 Mol. Ammoniak enthält, muss auf 100 Th. des ersteren Körpers 5.45 Th. Ammoniak liefern.

Für die lufttrockene, krystallwasserhaltige Verbindung berechnet sich aus den in der beschriebenen Weise ausgeführten Bestimmungen ein Stickstoffgehalt von 3.98 pCt. Ein solcher Stickstoffgehalt entspricht der Formel $C_{17}H_{11}O_6 . NH_4 + H_2O$, welche 4.03 pCt. Stickstoff verlangt.

[1]) Die zugehörige Wasserstoffbestimmung war fehlerhaft geworden.

Für die Spaltung des Lupinins unter dem Einfluss verdünnter Säuren lässt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O = \underset{\text{Lupigenin}}{C_{17}H_{12}O_6} + 2\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Nach dieser Gleichung müssen 100 Th. des Glucosids 49.1 Th. Lupigenin und 56.6 Th. Glycose liefern. Als wir abgewogene Lupininmengen durch 24—30stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zerlegten, das abgeschiedene Lupigenin auf einem gewogenen Filter sammelten und im Filtrat mittelst Fehling'scher Lösung die Glycose bestimmten, erhielten wir aus 100 Th. Lupinin 47.5 Th. Lupigenin und 53.5 Th. Glycose. Dass etwas weniger Lupigenin erhalten wurde, als die obige Gleichung verlangt, kann nicht auffallen, da dieser Körper nicht absolut unlöslich in der salzsauren Flüssigkeit ist; das geringe Deficit an Glycose hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass durch das anhaltende Erhitzen mit Salzsäure ein geringer Theil derselben zersetzt worden war.

Wir haben das Lupinin in allen bis jetzt von uns untersuchten Vegetationen von Lupinenpflanzen vorgefunden. Die abscheidbare Menge war wechselnd, betrug jedoch nach einer auf approximative Bestimmungen sich gründenden Schätzung in keinem Falle mehr als einige Procente der trocknen Pflanzen. Besonders reich daran zeigten sich 5 bis 6 Wochen alte Pflänzchen, welche im Mai und Juni gezogen worden waren; doch erhielten wir den genannten Stoff auch aus Pflanzen, welche zur Zeit der Blüthe geerntet wurden, sowie aus etiolirten Keimlingen — aus letzteren jedoch nur in sehr geringer Menge. Da das Lupinin ein leicht zersetzbarer Körper ist, so wird sich ohne Zweifel stets nur ein Theil der in dem angewendeten Untersuchungsmaterial vorhandenen Menge gewinnen lassen.

Zürich, agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

581. C. Böttinger: Umwandlung von Acetaldehyd in Mercaptan.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 30. November; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Der Schwefelwasserstoff wirkt in verschiedener Weise auf Aldehyde und Ketone ein, also auf Körper, deren Zusammensetzung dargestellt werden kann durch die allgemeine Formel:

$$R \cdots CO \cdots R',$$

in welcher unter R und R' zu verstehen sind Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste und Carboxylgruppen. Der Schwefelwasserstoff ist bekanntlich mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet, die je nach den Einflüssen, welchen er ausgesetzt ist, zur Geltung kommen. In manchen Fällen erzeugt er in Folge einfacher Wechselzersetzung

Sulfide und Wasser, so z. B. bei den niederen Oxydationsstufen der Metalle. Bei gewissen Reactionen zerfällt er aber in Wasserstoff und in Schwefel, von welchen der Erstere besonders energische Wirkungen äussern kann, da er sich im nascenten Zustande befindet. Ein derartiges Verhalten bekundet der Schwefelwasserstoff besonders sauerstoffreichen Oxyden oder Säuren gegenüber (z. B. CrO_3, Fe_2O_3).

In dieser Weise müssen auch die Reactionen des Schwefelwasserstoffs auf organische Aldehyde und Ketone von einander unterschieden werden. Die gewöhnlichen Aldehyde und Ketone entsprechen den niederen Oxydationsstufen der Metalle. Schwefelwasserstoff verwandelt sie in ihr geschwefeltes Analogon und erzeugt Wasser. Der Schwefelwasserstoff wirkt auf die Aldehydsäuren und Ketonsäuren in erster Linie wechselzersetzend, in zweiter Linie aber noch reducirend, sei es dass Sauerstoff eleminirt oder Wasserstoff in die Molekel eingeführt wird. Der letztere Vorgang findet nun äusserst leicht statt, vielleicht gerade, weil die Aldehydsäuren äusserst unbeständige Gebilde [1]) und sehr geneigt sind, in ihre resp. Reductions- und Oxydationsprodukte überzugehen.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen entsprechen vollständig dieser Auffassung.

So habe ich durch Behandlung von Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff einen sehr unbeständigen, schneeweissen Körper[2]) gewonnen, dessen empirische Zusammensetzung der Formel $C_3H_4SO_2 + C_3H_4O_3$ entspricht, und welcher beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure theilweise übergeht in Schwefelmilchsäure, die sich auch direct aus Brenztraubensäure gewinnen lässt, wenn deren wässrige Lösung mit Silberoxyd vermischt und die Flüssigkeit andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Ich habe gefunden, dass die Brenztraubensäure und die α-Chlorpropionsäure zu identischen Schwefelverbindungen [3]) führen.

Die Glyoxylsäure entspricht vollständig im Verhalten gegen Schwefelwasserstoff der ihr homologen Brenztraubensäure. Aus der Glyoxylsäure habe ich Schwefelglycolsäure [4]) gewonnen, welche identisch ist mit der aus Chloressigsäure darstellbaren Säure [5]).

Bei Behandlung von Acetaldehyd mit Schwefelwasserstoff findet dagegen nur ein Umtausch des Sauerstoffs und Schwefels statt. Es entstehen die Verbindungen ($C_2H_4O + C_2H_4S$) und C_2H_4S. Der

---

[1]) Diese Berichte IX, 840.

[2]) Diese Berichte IX, 404 und 1061. Ann. Chem. u. Pharm. 188, 293.

[3]) Diese Berichte XI, 1561. Die ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in den Annalen der Chem. u. Pharm.

[4]) Diese Berichte X, 1243.

[5]) Diese Berichte XI, 1899. Ausführliche Mittheilung erfolgt später.

Sulfaldehyd besitzt die Eigenschaften des Acetaldehydes, verwandelt sich also ausserordentlich leicht in polymere Modificationen[1]).

Wenn Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Acetaldehyd eingeleitet wird, scheidet sich nach weniger Zeit ein schwefelhaltiges Oel ab. Ein ölartiger Körper entsteht auch, wenn man Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Aldehyd einleitet, in welcher Silberoxyd suspendirt ist. Niemals scheidet sich freier Schwefel ab, der als Merkmal stattgefundener Reduction dienen könnte.

Wird das Oel in Wasser eingetragen, in welchem Eisen- oder Kupferpulver suspendirt ist, die Flüssigkeit alsdann mit Schwefelwasserstoff behandelt, so geht zwar das Eisen (das Kupfer nicht) rasch in Eisensulfid über, aber dessenungeachtet erleidet der geschwefelte Aldehyd keine Reduction.

Der Sulfaldehyd wird von Säuren äusserst leicht in polymere Modificationen übergeführt. Bei der Polymerisation findet eine bedeutende Wärmeentbindung statt, und entweichen verschiedene Gase, unter welchen sich etwas Schwefelwasserstoff[2]) befindet.

Wird der flüssige Sulfaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink und Salzsäure behandelt, so entstehen Spuren von Schwefelwasserstoff und die polymere Modification des Sulfaldehyds, auf welche der Wasserstoff keine Wirkung zu üben scheint. Ebenso verwandelt Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) den flüssigen Sulfaldehyd unter bedeutender Wärmeentbindung in die polymere, feste Modification. Hierbei entweichen Schwefelwasserstoff und ein Körper, der in einer alkoholischen Sublimatlösung einen weissen Niederschlag erzeugt, welcher aber kein Mercaptan ist.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wässrige Aldehydlösung ein, in welcher Jod suspendirt ist, so scheidet sich zunächst Schwefel aus, und geht alles Jod in Jodwasserstoffsäure über, alsdann verwandelt sich der Aldehyd unter spontaner Temperatursteigerung der Flüssigkeit in den polymeren[3]), festen Sulfaldehyd. Derselbe scheidet sich als weisse, krystallinische Masse ab und kann leicht von der Jodwasserstoffsäure getrennt werden. Das beschriebene Verfahren eignet sich vorzüglich zur Darstellung des polymeren Aldehyds.

Wie erwähnt, findet bei der Umwandlung des flüssigen Sulfaldehyds in seine polymere Modification eine beträchtliche Wärmeentbindung, also ein Energieverlust statt. Der polymere Sulfaldehyd kann daher die Reactionen des flüssigen Körpers zeigen, wenn seine Energie

---

[1]) Diese Berichte IX, 806, 1893; X, 1877; XI, 1023.

[2]) Für den Verlauf dieser Polymerisation können vielleicht Betrachtungen angestellt werden, welche Aehnlichkeit besitzen mit den neuerdings von J. Wislicenus (Ann. d. Chem. u. Pharm. 192, 116) und von Demole diese Berichte XI, 1307 und 1710 entwickelten Anschauungen.

[3]) Manchmal lässt sich zunächst flüssiger Sulfaldehyd beobachten.

so weit erhöht wird, dass sie der Energie von $n(C_2H_4S)$ entspricht. Diese Energiesteigerung kann durch äussere Wärmezufuhr bewerkstelligt werden.

In der That wird der feste Sulfaldehyd beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Spkt. 127°) in geschlossenen Röhren auf 160° reducirt. Die Röhren öffnen sich mit ziemlichem Druck. Das entweichende Gas brennt mit blauer Flamme und besteht aus Schwefelwasserstoff und aus einem Körper, der in einer alkoholischen Sublimatlösung einen weissen Niederschlag hervorruft, welcher aber kein Mercaptan ist. In den Röhren sind zwei verschiedene Flüssigkeiten enthalten. Die Eine ist schwer, dunkel gefärbt und jodhaltig, die Andre ist leichter und weniger gefärbt. Der Röhreninhalt wurde in eine Kochflasche gespült, die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach übersättigt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein fast farbloses, characteristisch nach Aethyldisulfid riechendes Oel über. Erhitzt man dasselbe mit Wasser und Zinkstaub, so bildet sich eine aufgeschwollene Masse, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Ströme von Mercaptan entbindet.

Das Mercaptan wurde an dem characteristischen Verhalten, welches seine alkoholische Lösung gegen Quecksilberoxyd zeigt, erkannt.

Das beschriebene Verfahren dürfte sich ausserordentlich empfehlen, wenn es sich um rasche Bereitung kleiner Mengen Mercaptan handelt.

Dass der Sulfaldehyd durch Jodwasserstoffsäure nicht direct zu Mercaptan reducirt wird, kann nicht befremden, denn aus Mercaptankalium und Jod entsteht ja bekanntlich Aethyldisulfid.

Der Process verläuft demnach in zwei Phasen:

$$CH_3 \cdots CH = S + CH_3 \cdots CH = S + H_2 = \left.\begin{matrix} CH_3 \cdots CH_2S \\ CH_3 \cdots CH_2S \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3 . CH_2 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix}\right\} S_2 + H_2 = 2(CH_3 . CH_2 . SH).$$

Ich werde demnächst auch den Thiobenzaldehyd auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel, sowie auch gegen Blausäure und Salzsäure [1]) prüfen.

Braunschweig, 28. November 1878.

---

532. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. December.)

Vor längerer Zeit [2]) habe ich eine allgemeine Methode zur Darstellung der fetten Hydrazinbasen aus den entsprechenden Nitrosaminen beschrieben, ohne damals genauere Angaben über das Ver-

[1]) Diese Berichte IX, 806. [2]) Ebendaselbst VIII, 1587.

halten dieser Verbindungen machen zu können. Durch die Freundlichkeit des Hrn. A. Bannow bin ich vor Kurzem in den Besitz einer grösseren Menge von Diäthylnitrosamin gelangt und dadurch in der Lage gewesen, zunächst eine dieser Basen, das Diäthylhydrazin, eingehender zu untersuchen.

Darstellung des Diäthylhydrazins.

Die Reduction des Nitrosamins wird in wässriger Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reaction tritt bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald ein und kann bei allmähligem Zusatz der Agentien leicht regulirt werden; zum Schluss muss dieselbe durch Erwärmen unterstützt werden, bis der intensive Geruch des Nitrosamins vollständig verschwunden ist.

Durch Destillation der vom Zinkstaub abfiltrirten und mit Kali übersättigten Flüssigkeit wird die freie Base in verdünnter, wässriger Lösung erhalten. Dieselbe ist jedoch in dieser Weise dargestellt, stets von einer wechselnden Menge Ammoniak und Diäthylamin begleitet, deren gleichzeitige Bildung bei der Reduction des Nitrosamins nicht zu vermeiden ist. Die Entstehung dieser verschiedenen Produkte wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

1. $(C_2H_5)_2N-NO + 2H_2 = (C_2H_5)_2N-NH_2 + H_2O$
2. $(C_2H_5)_2N-NO + 3H_2 = (C_2H_5)_2NH + NH_3 + H_2O$.

Zur Entfernung des Ammoniaks wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zur Syrupsconsistenz eingedampft; der Salmiak scheidet sich alsdann in der Kälte fast vollständig krystallinisch ab und kann von den zerfliesslichen Salzen der beiden Basen leicht getrennt werden. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von festem Aetzkali und geglühter Pottasche ein Gemenge von Diäthylamin und Diäthylhydrazin als leichtes, fast farbloses Oel gewonnen. Zur Trennung beider Basen habe ich in Ermangelung einer bequemeren Methode ihr verschiedenes Verhalten gegen Jodäthyl benutzt. Das Hydrazin vereinigt sich direct mit einem Molekül C_2H_5J zu einer quaternären Ammoniumverbindung von der Formel $(C_2H_5)_2N_2H_2, C_2H_5Br$, welche ich als Triäthylazoniumjodid bezeichne, während das Diäthylamin bei vorsichtiger Operation zunächst Triäthylamin und erst in zweiter Linie Tetraäthylammonium liefert. Die Bildung des letzteren ist unbedingt zu vermeiden, da eine spätere Trennung desselben von der ersten Ammoniumverbindung nicht mehr gelingt. Man versetzt zu dem Zwecke etwa 10 g des Basengemenges mit der berechneten Menge Jodäthyl und erwärmt ganz gelinde am Rückflusskühler; sobald sich der Eintritt der Reaction durch starke Erwärmung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, ist es nöthig, das Gefäss äusserlich zu kühlen und die Masse bald nachher mit Wasser zu versetzen. Das hierdurch abgeschiedene, unzersetzte Jodäthyl wird mit Aether extrahirt, und aus

der wässrigen Lösung nach Zusatz von Kali die flüchtigen Basen durch Destillation entfernt. Die nicht flüchtige Azoniumverbindung fällt auf Zusatz von concentrirter Kalilauge zu der rückständigen Flüssigkeit als farbloses, bald erstarrendes Oel aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Dieselbe bildet feine, weisse Nadeln von der Formel $(C_2H_5)_3N_2H_2J$ (gefunden N 11.5; J 52.28; berechnet N 11.47; J 52.06), ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol und fast unlöslich in concentrirten Alkalien; mit Platinchlorid bildet sie ein schwer lösliches Doppelsalz. Durch Silberoxyd wird sie glatt in das alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche Hydroxyd verwandelt. Letzteres zerfällt in der Wärme analog den gewöhnlichen Ammoniumhydroxyden in Wasser, Aethylen und Diäthylhydrazin. Diese Zersetzung erfolgt bereits langsam beim Kochen der verdünnten, wässrigen Lösung. Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen der Hydrazinbase nach diesem Verfahren, so dampft man die wässrige Lösung des Hydroxyds im Oelbade ein und lässt die Temperatur des Bades zum Schluss auf 140—150° steigen. Durch Condensation der übergehenden Dämpfe erhält man eine wässrige Lösung des Hydrazins, welche mit Salzsäure eingedampft und schliesslich mit Kali zersetzt wird. Die als farbloses Oel abgeschiedene Base muss zur vollständigen Entwässerung wiederholt über Aetzkali getrocknet und destillirt werden.

Dieselbe bildet eine leicht bewegliche, ammoniakalisch riechende, farblose Flüssigkeit, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in concentrirten Alkalien.

Der Siedepunkt scheint zwischen 74—78° zu liegen; genau habe ich denselben nicht bestimmen können, weil das in grösserer Menge dargestellte Präparat geringe Mengen Triäthylamin enthielt, welches aus dem neben der Azoniumverbindung gleichzeitig gebildeten Tetraäthylammonium entstanden war.

Ich werde den Versuch jedoch zu diesem Zwecke wiederholen.

Die Salze der Base mit den Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; das Hydrochlorat zerfliesst an feuchter Luft. Das pikrinsaure Salz ist in Wasser etwas schwieriger löslich und krystallisirt aus der warmen Lösung in feinen, gelben Nadeln; beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung.

Durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf die neutralen Salze der Base entsteht ein Harnstoff von der Formel $(C_2H_5)_2N--NH.CO.NH_2$. Derselbe ist in Wasser leicht löslich, lässt sich aber aus der mit Kali stark übersättigten Lösung mit Aether extrahiren und krystallisirt in grossen, dünnen Tafeln; mit Platinchlorid bildet er ein aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel $[(C_2H_5)_2N_2H.CO.NH_2]_2PtCl_6$ (gefunden Pt 29.11; N 12.22;

berechnet Pt 29.23; N 12.46). Beim längeren Kochen mit Alkalien zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylhydrazin; salpetrige Säure verwandelt ihm in ein öliges, unbeständiges Nitrosoderivat.

Oxydation des Diäthylhydrazins.

Von Fehling'scher Lösung wird die Base ebenso wie die aromatischen, secundären Hydrazine erst in der Wärme zersetzt; sie zerfällt dabei grösstentheils in Diäthylamin und Stickstoff nach der Gleichung:

$$2\,(C_2H_5)_2\,N{-}NH_2 + O = 2\,(C_2H_5)_2\,NH + H_2O + N_2.$$

Ein hiervon verschiedener Vorgang findet statt, wenn man energischer wirkende Oxydationsmittel in der Kälte anwendet. Es bildet sich alsdann eine in Wasser schwer lösliche, ölige Verbindung von der Formel $(C_2H_5)_4\,N_4$, welche ihrem ganzen Verhalten nach in die Klasse der Tetrazone gehört, und welche ich deshalb als Tetraäthyltetrazon bezeichne.

Zur Darstellung der Substanz versetzt man die kalte, wässrige Lösung des Hydrazins (am besten des Rohprodukts) allmählig mit gelbem Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr reducirt wird. Die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung eines Oeles, welches beim Umschütteln grösstentheils von der porösen Masse der Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenommen wird. Die wässrige Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol ausgewaschen, wobei sich das Tetrazon löst und in dem wässrigen Filtrat wieder abscheidet. Dasselbe wird abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. So gereinigt bildet die Verbindung ein schwach gelbes Oel von eigenthümlichem, knoblauchartigem Geruch. Dieselbe erstarrt bei — 17° nicht und ist selbst in luftleerem Raume nicht flüchtig; im Capillarrohr auf 135—140° erhitzt, zersetzt sie sich langsam unter Gasentwicklung; in grösserer Menge rasch auf höhere Temperatur erwärmt, verpufft sie schwach und zerfällt dabei in Stickstoff, Diäthylamin und eine stechend riechende, nicht näher untersuchte Substanz. Sie besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften. Von verdünnten Säuren wird sie in der Kälte leicht gelöst und durch Alkalien unverändert wieder abgeschieden.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus nicht zu verdünnter, alkoholischer Lösung in goldgelben, langen Nadeln ab und hat die Zusammensetzung $[(C_2H_5)_4\,N_4]_2\,Pt\,Cl_6$ (gefunden Pt 25.96 und 25.7; N 14.8; berechnet Pt 26.06; N 14.81).

In Wasser löst sich das Salz in der Kälte unverändert; beim Kochen tritt dagegen Stickstoffentwicklung ein, und es entweicht genau die Hälfte des Stickstoffs in Gasform (gefunden N 7.36; berechnet N 7.4). Gleichzeitig entsteht Diäthylamin und Aldehyd.

Dieselbe Zersetzung erleidet das Tetrazon beim gelinden Erwärmen mit Mineralsäuren; nach beendeter Stickstoffentwicklung enthält

die wässrige Lösung neben Diäthylamin wechselnde Mengen von Aldehyd und einer stechend riechenden, nicht näher untersuchten Substanz.

Die Entstehung der beiden letzten Produkte zeigt, dass die Zersetzung des Tetrazons unter den angegebenen Bedingungen ein ziemlich complicirter Vorgang ist; es steht diese Beobachtung in Einklang mit der oben für die Base angenommenen Formel $(C_2H_5)_4N_4$, welche ich besonders mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der analogen, aromatischen Verbindungen [1]) hier aufgestellt habe.

Die Spaltung der Verbindung in Stickstoff und Diäthylamin erfordert nämlich bei Annahme dieser Formel die Zufuhr von zwei Atomen Wasserstoff:

$$(C_2H_5)_4N_4 + H_2 = 2(C_2H_5)_2NH + N_2.$$

Diese Reduction scheint nun auf Kosten einzelner Aethylgruppen, welche dabei Aldehyd und dessen Umwandlungsprodukte liefern, stattzufinden.

Das gesammte Verhalten des Tetraäthyltetrazons lässt sich am einfachsten durch die für die aromatischen Verbindungen ausführlich discutirte Formel

$$(C_2H_5)_2 . N \cdots N \equiv N \cdots N (C_2H_5)_2$$

erklären.

Die Substanz steht offenbar in naher Beziehung zu der kürzlich von Hrn. Zorn [2]) aus Nitrosylsilber und Jodäthyl erhaltenen, interessanten Stickstoffverbindung, für welche aus ihren Zersetzungen durch Wasser und Reductionsmittel die entsprechende Formel

$$C_2H_5 . O \cdots N \equiv N \cdots O . C_2H_5$$

hergeleitet wird. Besonders die Spaltung der letztern durch Wasser ist der Zersetzung des Tetrazons durch Säuren vollständig analog; im ersten Falle entsteht Stickstoff, Aldehyd und Alkohol, im zweiten Stickstoff, Aldehyd und Diäthylamin.

Das Tetraäthyltetrazon fällt als starke Base viele Salze der schweren Metalle. Mit Quecksilberchlorid vereinigt es sich in zu einer

---

[1]) Liebig's Annal. 190, 170. Die dort für das Dimethyldiphenyltetrazon aus den Analysen hergeleitete Formel $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right)_2N_4$ habe ich nachträglich durch einen besonderen, quantitativ ausgeführten Oxydationsversuch bestätigt gefunden. Je nachdem nämlich die Verbindung die Formel $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right)_2N_4H_2$ oder $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right)_2N_4$ hat, erhält man für ihre Bildung aus Methylphenylhydrazin die Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right)N_2H_2 + O = \left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right)_2N_4H_2 + H_2O \text{ oder}$$

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right)N_2H_2 + 2O = \left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right)_2N_4 + 2H_2O.$$

Die Menge Quecksilberoxyd, welche bei dem zweiten Process reducirt wird, ist doppelt so gross als beim ersten. Dieselbe lässt sich nun direct bestimmen, indem man eine abgewogene Menge des Hydrazins mit überschüssigem HgO oxydirt und das gebildete Quecksilberoxydul als Calomel bestimmt. Der Versuch hat zu Gunsten der zweiten Gleichung entschieden.

[2]) Diese Berichte XI, 1630.

weissen, krystallinischen, schwer löslichen Masse von der Formel $(C_2H_5)_4N_4HgCl_2$ (gefunden Cl 15.94; N 12.27; berechnet Cl 16.03; N 12.64).

Von Silbersalzen wird es sehr leicht oxydirt; schüttelt man eine kalte Emulsion der Base mit Silbernitrat, so erfolgt fast momentan Gasentwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Von Silberoxyd wird dasselbe erst in der Wärme angegriffen. Mit Jod bildet das Tetrazon eine ölige, explosive Verbindung; dieselbe scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von Jod in Jodkali mit kleinen Mengen der Base als dunkel gefärbtes Oel ab, welches schon beim gelinden Erwärmen auf Wasser verpufft.

Diäthylhydrazin und salpetrige Säure.

Die Hydrazinbase wird durch salpetrige Säure in der Kälte vollständig zersetzt. Die Reactionsprodukte bestehen zum grössten Theil aus Stickoxydul und Diäthylamin. Nebenbei entsteht eine geringe Menge von Tetraäthyltetrazon. Dagegen wird selbst bei grossem Ueberschuss von salpetriger Säure in der Kälte keine Spur von Diäthylnitrosamin gebildet. Die Zersetzung des Hydrazins erfolgt also hauptsächlich nach der Gleichung

$$(C_2H_5)_2N{-}{-}NH_2 + HNO_2 = (C_2H_5)_2NH + N_2O + H_2O.$$

Diese Beobachtung bestätigt mithin die früher über den Verlauf derselben Reaction bei den aromatischen Basen geäusserte Ansicht [1]) vollkommen.

---

583. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]

(Eingegangen am 12. December.)

F. Die Ammonium- und Thalliumstere.

53) Die Stere des Ammoniums und Thalliums ist = $\overline{5.75}$. Um dies zu begründen, stelle ich zunächst wieder die Beobachtungen zusammen, meine eigenen voraus.

a. Ammoniumverbindungen.

1. Ammoniumsulfat = Am_2SO_4; m = 132. Ber. v = 13 $\times \overline{5.75} = \underline{74.75}$. Beob. s = 1.777 — 1.765 Schröder; v = 74.3 — 74.8 (D. M.). Ein Präparat von Hensgen gab s = 1.773 Schröder; v = 74.5. Ferner beob.: v = 75.0 Joule und Playfair; 74.6 Kopp; 74.6 Pettersson.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1844.

2. Ammoniumchromat = Am_2CrO_4; m = 152. Ber. v = 14 × 5.75 = 80.50. Beob. s = 1.866 Schröder; v = 81.5 (D. M.); v = 79.3 Miss Abbot, i. M. beob. v = 80.4.

3. Ammoniumnitrat = $AmNO_3$; m = 80. Ber. v = 8 × 5.75 = 46.0. Beob.: I. M. an zweierlei Präparaten s = 1.737 Schröder; v = 46.0 (P. A.); v = 46.0 Kopp.

4. Ammoniummolybdat = Am_2MoO_4; m = 196. Ber. v = 15 × 5.75 = 86.25. Es verliert an der Luft Ammoniak. Ich stellte es dar durch Lösen von Molybdänsäure in Ammoniak und Fällen mit Alkohol. Nach 24 Stunden Trocknen an der Luft gab es s = 2.261 Schröder; v = 86.7.

Wurde die Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak unter einer Glocke über absoluten Alkohol hingestellt, so bildeten sich nach Wochen Krystalle des Salzes. Ihre Dichtigkeit ergab sich:

In ganzen Krystallen nach 24 Stunden Trocknen an der Luft s = 2.238; v = 87.6; durch Pressen mit Seidenpapier getrocknet und rasch gepulvert, wobei aber schon etwas Ammoniak entweicht: s = 2.286; v = 85.7. 24 Stunden an der Luft getrocknet und rasch gepulvert: s = 2.295; v = 85.4. J. M. s = 2.270 Schröder; v = 86.3.

5. Jodammonium = AmJ; m = 145. Ber. v = 10 × 5.75 = 57.5. Beob.: In Terpentin gewogen, welches sich jedoch braun färbte, gab es s = 2.443 Schröder; v = 59.3 (D. M.). Die Bestimmung ist nicht scharf, aber doch geeignet, die Bödeker'sche zu bestätigen, welcher fand v = 58.0 Bödeker.

54) Bei den nachfolgenden Verbindungen kann ich eigene Beobachtungen nicht vorlegen.

6. Ammoniumtellurat = Am_2TeO_4; m = 228. Ber. v = 13 × 5.75 = 74.75. Beob. v = 75.4 bis 75.7 Clarke.

7. Ammoniumselenat = Am_2SeO_4; m = 179. Ber. v = 14 × 5.75 = 80.50. Beob. v = 81.8 bis 82.8 Topsö; 81.4 Pettersson.

8. Ammoniumjodat = $AmJO_3$; m = 193. Ber. v = 10 × 5.75 = 57.5. Beob. v = 57.8 bis 58.3 Fullerton.

β. Talliumverbindungen.

9. Tallium = Tl; m = 204. Ber. v = 3 × 5.75 = 17.25. Beob. v = 17.2 bis 17.3 De La Rive; v = 17.3 Werther.

10. Thalliumsulfat = Tl_2SO_4; m = 504. Ber. v = 13 × 5.75 = 74.75. Beob. v = 74.7 Lamy; v = 73.7 bis 74.1 Pettersson.

11. Thalliumselenat = Tl_2SeO_4; m = 551. Ber. v = 14 × $\overline{5.75}$ = 80.50. Beob. v = 77.9 bis 78.4 Pettersson. Bedarf wohl einer wiederholten Bestimmung.

12. Thalliumnitrat = $TlNO_3$; m = 266. Ber. v = 8 × $\overline{5.75}$ = 46.0. Beob. v = 46.0 Lamy.

Das Thalliumcarbonat hat nicht die Thalliumstere. Die Phosphate, Arsenate und Vanadate des Ammoniums oder Thalliums gehören nicht hierher, denn sie enthalten die Phorsphor-, Arsen- oder Vanadstere. Die Oxalate des Kaliums, Ammoniums und Thalliums haben zwar respective die Kalium-, Ammonium- und Thalliumstere, aber ich gehe hier nicht darauf ein, weil ich noch mit ein paar Bestimmungen beschäftigt bin und die Oxalate im Zusammenhang behandeln möchte. Ebenso lasse ich alle sogenannten Doppelsalze des Ammoniums und des Thalliums vorerst unberücksichtigt.

55) Das Thallium stimmt sehr nahe mit dem halben Strontiumvolum überein. Das metallische Thallium erfüllt den Raum von 3 Steren und hat das Volummolekül:

9. Thallium = $\overline{Tl}^3_1$ = 3 × $\overline{5.75}$ = 17.25 w. beob. Aus dem beobachteten Metallvolum des Thalliums ist die Thalliumstere abgeleitet.

Schon vor mehreren Jahren habe ich zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die isomorphen Thallium- und Ammoniumverbindungen in der Regel völlig isoster sind. Ich schliesse daraus, dass auch dem Ammonium die Thalliumstere = $\overline{5.75}$ eigen ist. Häufig isomorph vorkommende Elemente haben nicht selten auch gleiche Steren; wie Pb und K; Li und Na; Ba und Sr; Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Mn u. s. w. Es bestätigt sich die Thalliumstere = 5.75 auch für das Ammonium zunächst dadurch, dass die Volume aller im Vorstehenden angeführten Verbindungen unmittelbar durch die Stere $\overline{5.75}$ ohne Rest theilbar sind; und es erweisen sich dabei, worauf ich ebenfalls schon vor mehreren Jahren zuerst aufmerksam gemacht habe, die Chromate und Selenate vollkommen isoster.

Da nun die Sulfate, Chromate und Selenate des Ammoniums und Thalliums mit den entsprechenden Salzen des Bleis, Kaliums, Bariums, und Strontiums isomorph sind, so enthalten sie nothwendig die Säurenelemente mit der nämlichen Volumconstitution, wie die Salze der genannten Radicale, und es ergeben sich hiernach unmittelbar die durch ihre Einfachheit ausgezeichneten Volummoleküle:

1. Ammoniumsulfat = $\overline{Am}^8_2 S^2_1 O^3_4$ = 13 × $\overline{5.75}$ = 74.75 genau w. beob.

10. Thalliumsulfat = $\overline{Tl}^8_2 S^2_1 O^3_4$ = 13 × $\overline{5.75}$ = 74.75 genau w. beob.

2. Ammoniumchromat $= \overline{Am}^{8}_{3} Cr^{3}_{1} O^{3}_{4} = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$ genau w. beob.

7. Ammoniumselenat $= \overline{Am}^{8}_{3} Se^{3}_{1} O^{3}_{4} = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$

11. Thalliumselenat $= \overline{Tl}^{8}_{3} Se^{3}_{1} O^{3}_{4} = 14 \times \overline{5.75} = \underline{80.50}$

56) Es ist von hohem Interesse, dass das Ammoniumtellurat nach Clarkes Bestimmung sich als mit dem Sulfat isoster erweist. Es ergiebt sich hiernach das Volummolekül:

6. Ammoniumtellurat $= \overline{Am}^{8}_{3} Te^{2}_{1} O^{3}_{4} = 13 \times \overline{5.75} = \underline{74.75}$ w. beob. Das Tellur ist darin auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums $= \overline{Te}^{4}_{1} = 4 \times \overline{5.14} = \underline{20.56}$ w. beob. condensirt.

Derartige Isosteriemen von Elementen, namentlich solchen, welche eine Triade bilden und für sich oder in anderen Verbindungsgruppen verschiedene Volume haben, kommen sehr häufig vor. So ist z. B. das Jod in den Jodaten auf das Chlorvolum condensirt, während es in den Jodiden meist das doppelte Chlorvolum hat, wie ich nachgewiesen habe.

Dieser schon mehrfach von mir nachgewiesene Isosterismus der Jodate und Chlorate bestätigt sich auch wieder für das Ammoniumjodat, dessen Volummolekül ist:

8. Ammoniumjodat $\overline{Am}^{4}_{1} J^{3}_{1} O^{3}_{3} = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$ genau wie beob. Ich erinnere daran, dass sich die Moleküle ergeben haben: Bleijodat $= \overline{Pb}^{3}_{1} J^{6}_{2} O^{6}_{6}$; Bariumjodat $= \overline{Ba}^{4}_{1} J^{6}_{2} O^{6}_{6}$; Bariumbromat $= \overline{Ba}^{4}_{1} Br^{6}_{2} O^{6}_{6}$; Bariumchlorat $= \overline{Ba}^{4}_{1} Cl^{6}_{2} O^{6}_{6}$; beide letztere als gewässerte Salze.

57) Für das Kaliumnitrat habe ich S. 2025 das Volummolekül nachgewiesen $\overline{K}^{4}_{1} N^{1}_{1} O^{3}_{3} = 8 \times \overline{6.0} = \underline{48.0}$ exact wie beob. Ganz analog sind die Volummoleküle der mit dem Kaliumsalz isomorphen Nitrate des Ammoniums und Thalliums.

3. Ammoniumnitrat $= \overline{Am}^{4}_{1} N^{1}_{1} O^{3}_{3} = 8 \times \overline{5.75} = \underline{46.0}$ exact wie beob.

12. Thalliumnitrat $= \overline{Tl}^{4}_{1} N^{1}_{1} O^{3}_{3} = 8 \times \overline{5.75} = \underline{46.0}$ exact wie beob.

Es ist von Interesse zu bemerken, dass sie alle drei mit dem Witherit isomorph sind, dessen Volummolekül sich ergeben hat als $\overline{Ba}^{4}_{1} C^{1}_{1} O^{3}_{3}$.

Jede einzelne schöne Gruppe der Art würde fast für sich allein schon genügen, das Volumgesetz, das Condensationsgesetz und das Sterengesetz ausser Zweifel zu stellen.

58) Auch das Ammoniummolybdat, welches ich mit grosser Sorgfalt bestimmt habe, reiht sich hier an. Bei Behandlung der Mo-

lybdate und Wolframate stellt sich heraus, dass die Complexion MoO_4 und WO_4 als $Mo^4_1O^8_4$ und $W^4_1O^8_4$, oder vielleicht als $Mo^3_1O^6_4$ und $W^3_1O^6_4$ zu betrachten ist. Damit übereinstimmend ergiebt sich sofort:

4. Ammoniummolybdat $= \overline{Am^8_3}Mo^4_1O^8_4 = 14 \times \overline{5.75} = \underline{86.25}$

genau wie beob. Vielleicht muss dafür geschrieben werden: $\overline{Am^8_3}Mo^3_1O^6_4$, was ich vorerst noch nicht mit Sicherheit entscheiden kann.

59) In Liebig's Annalen 192, S. 297 u. d. f. habe ich nachgewiesen, dass Jodkalium, Jodnatrium und Jodlithium die Volummoleküle haben: $K^4_1\overline{J^6_1}$; $Na^2_1\overline{J^6_1}$; $Li^1_1\overline{J^6_1}$ mit herrschender Jodstere $= \overline{5.4}$.

Das Jodammonium reiht sich hier mit der nämlichen Condensation des Jods als J^6_1 an, aber mit waltender Ammoniumstere und dem Volum

5. Jodammonium $= \overline{Am^4_1}J^6_1 = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$ wie beob.

60) In den vorstehend mitgetheilten 8 Ammoniumsalzen und 3 Thalliumsalzen ist ausnahmslos $\overline{Am^4_1}$ und $\overline{Tl^4_1}$ enthalten, und ich werde nachweisen, dass sie mit der nämlichen Condensation als Am^4_1 und Tl^4_1 in der Regel auch in solchen Salzen vorkommen, welche die Säurestere enthalten, wie z. B. in mehreren Phosphaten und Arsenaten u. s. w. Dass beide Radicale jedoch auch mit anderer Condensation auftreten können, ergiebt sich für das Thallium schon aus seinem Metallvolum $= Tl^3_1$; und für das Ammonium habe ich in Liebig's Ann. l. c. bereits nachgewiesen, dass das Chlorammonium $= Am^7_3\overline{Cl^6_2}$, und das Bromammonium $= Am^7_3\overline{Br^8_3}$ ist.

61) Das Ammonium hat nach Vorstehendem in der Regel die Volumconstitution Am^4_1 und ist ohne Zweifel aufzufassen als $N^1_1H^3_4$. Es frägt sich nun: gehört die Stere $= \overline{5.75}$ des Ammoniums dem Stickstoff oder dem Wasserstoff an? Dass sie dem Stickstoff angehört, folgt nicht nur daraus, dass sich aus anderweiten Beziehungen für den Wasserstoff eine andere Stere ergiebt, sondern auch daraus, dass die Stickstoffstere $= \overline{5.75}$ sich sofort für mehrere Nitrate und ebenso für mehrere Cyanverbindungen zu bewähren scheint. Ich will davon wenigstens ein Beispiel geben. Ich habe nämlich die Dichtigkeit des Rhodankaliums und Rhodanammoniums bestimmt und diese in völliger Uebereinstimmung mit Bödeker einerseits und Dudley andererseits erhalten, so dass die Volume dieser Körper nun sehr gut verbürgt sind.

13. Rhodankalium $= KCyS$; $m = 97$. Ber. $v = 9 \times \overline{5.75} = \underline{51.75}$. Beob. $s = 1.891$ Schröder; $v = 51.3$; $v = 51.4$ Bödeker.

14. Rhodanammonium $= AmCyS$; $m = 76$. Ber. $v = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$. Beob. $s = 1.316$ Schröder; $v = 57.8$; $v = 57.8$ bis 58.5 Dudley in Clarke's Laboratorium.

Die Volummoleküle beider Verbindungen sind wohl:

13. Rhodankalium = $K_1^3 \overline{Cy_1^1 S_1^2}$ = 9 × $\overline{5.75}$ = $\underline{51.75}$ genau wie beob.

14. Rhodanammonium = $Am_1^1 \overline{Cy_1^1 S_1^2}$ = 10 × $\overline{5.75}$ = $\underline{57.5}$ genau wie beob.; und es haben darin K_1^3, Am_1^1 und S_1^2 die Condensationen, mit welchen sie in der Regel in ihren Verbindungen vorkommen.

Karlsruhe, 10. December 1878.

---

584. W. von Miller: Ueber Dimethylacrylsäure.

(Eingegangen am 12. December.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 1526) habe ich eine Angelicasäure beschrieben, die ich durch Oxydation von Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol erhalten habe, und die sich von den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung sowohl durch den Schmelzpunkt als durch den Krystallwassergehalt des Barytsalzes unterscheidet.

Zur Feststellung ihrer Constitution war nun zunächst zu ermitteln, welcher der beiden Säuren, die man als Gemengtheile der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol annimmt, die Angelicasäure ihre Entstehung verdanke, der Isobutylameisensäure oder der Aethylmethylessigsäure. Ihre Verschiedenheit von der Methylcrotonsäure, die man in ungezwungener Weise von der Methyläthylessigsäure ableiten könnte, machte es von vornherein unwahrscheinlich, dass ein Derivat der letzteren Säure vorliege. Ich oxydirte deshalb die Isobutylameisensäure, die ich mir nach den Angaben von Erlenmeyer und Hell (Ann. d. Chem. u. Pharm. 160, 264) und Schmidt und Sachtleben (Ann. d. Chem. u. Pharm. 193, 91) synthetisch aus Isobutylcyanür dargestellt habe, mit übermangansaurem Kali.

Bei der Destillation des Oxydationsproduktes mit Schwefelsäure ging Anfangs unveränderte Valeriansäure über, dann aber destillirte bei 121° (Therm. in der Flüssigkeit) eine Säure, die im Kühler alsbald krystallinisch erstarrte und sich durch ihren Schmelzpunkt von 69.5—70° als identisch mit der Angelicasäure erwies, welche ich früher aus gewöhnlicher Valeriansäure erhalten hatte.

Durch diese Entstehungsweise aus Isobutylameisensäure wird die neue Säure als Dimethylacrylsäure

$$(CH_3)_2 = C = CH - COOH$$

charakterisirt.

Die in erster Linie bei der Oxydation entstehende Hydroxysäure, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, ist offenbar die

$$(CH_3)_2 = COH - CH_2 - COOH$$

β Oxyisobutylameisensäure,

da die

$$(CH_3)_2 = CH - CHOH - COOH$$

α Oxyisobutylameisensäure,

wie Schmidt und Sachtleben (Ann. d. Chem. u. Pharm. 193, 110) gezeigt haben, nicht in Angelicasäure verwandelt werden kann.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

---

585. W. Zorn: Ueber die Einwirkungen des Nitrosylsilbers.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 13. December.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich über die Einwirkung des Nitrosylsilbers auf Jodalkyle berichtet. Ich habe mich nun im Verlaufe jener Untersuchungen und in neuerer Zeit überzeugt, dass das Nitrosylsilber der mannigfachen Umsetzungen fähig ist, und will ich die von diesen mir am Wichtigsten erscheinenden hier in Kürze angeben.

Versetzt man eine Lösung von Chlorammonium mit Nitrosylsilber, so scheidet sich augenblicklich Chlorsilber ab. Aus der Lösung, welche vermuthlich untersalpetrigsaures Ammonium enthält, lässt sich dieses nicht isoliren, da die nach kurzer Zeit beginnende Gasentwicklung die schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Zersetzung kennzeichnet. Augenblicklich und unter stürmischer Gasentwicklung findet die Zersetzung bei gelindem Erwärmen statt. Hierbei ist das Auftreten von reichlichen Mengen Ammoniak zu beobachten. Quantitative Versuche werden zeigen, ob diese Bildung zur Reaction gehörig ist oder blos auf einer Dissociation beruht. Bei der Untersuchung der gasförmigen Produkte werde ich auf das mögliche Vorhandensein der Verbindung $H - N = N - H$ Rücksicht nehmen.

Ganz ähnlich verhält sich eine Lösung von salzsaurem Methylamin gegen Nitrosylsilber. Unter Abscheidung von Chlorsilber bildet sich eine farblose Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur keine Gasentwicklung zeigt. Rasch und stürmisch findet eine solche beim Erwärmen statt. Auch hierbei treten reichliche Mengen von Methylamin auf. Bei dieser Reaction ist die Entstehung von Azomethan denkbar.

Auch das Verhalten einer Lösung von salzsaurem Anilin gegen Nitrosylsilber erscheint den vorigen ganz analog. Neben Chlorsilber bildet sich ebenfalls zunächst eine farblose Lösung, in welcher man untersalpetrigsaures Anilin annehmen darf, welches sich aber wohl kaum isoliren lassen wird, da sich die Lösung in kurzer Zeit gelb färbt. Beim Erhitzen findet die Gelbfärbung augenblicklich statt;

---

[1]) Diese Berichte XI, 1630.

dabei ist Gasentwicklung zu beobachten. Bei der Destillation geht anfänglich Anilin über, später ein gelbes Destillat, aus welchem sich beim Stehen rothgelbe Nadeln in ziemlicher Menge ausscheiden. Dieses Destillat besitzt den charakteristischen Geruch des Azobenzols, dessen äussere Eigenschaften auch die genannte Krystallisation zeigt.

Phenol wirkt in wässeriger Lösung für sich nicht auf Nitrosylsilber ein, wohl aber, wenn man aus letzterem durch Schwefelsäure die Säure frei macht. Die Lösung wird intensiv gelbroth, welche Farbe durch Alkalien nicht verändert wird. Beim Erhitzen, bei welchem kein Gas auftritt, entwickelt sich ein vom Phenol gänzlich verschiedener, an Azoverbindungen erinnernder Geruch. Ich hoffe auf diese Weise Azophenol zu erhalten.

Von nicht geringem Interesse ist schliesslich die Einwirkung des Nitrosylsilbers auf Acetessigester.

Versetzt man eine Lösung von Acetessigester in Natronlauge mit der aus Nitrosylsilber durch Behandeln mit Chlornatrium zu erhaltenden Lösung von Nitrosylnatrium (das Silbersalz ist hier wegen der Bildung von Silberoxyd, welches die Reaction compliciren könnte, nicht anwendbar) und säuert mit Schwefelsäure an, so verschwindet der Geruch des Acetessigesters und es tritt ein von diesem gänzlich verschiedener auf. Das Reactionsprodukt erhält man als ein auf Wasser schwimmendes, gelbes Oel. Ich erwarte durch diese Reaction zu den Azoverbindungen der Fettsäurereihe zu gelangen.

Mit dem genaueren Studium der bei genannten Reactionen entstehenden Körper bin ich eben beschäftigt, und möchte ich mir dasselbe durch diese Notiz vorbehalten wissen.

Zürich, den 8. December 1878.

Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

586. F. Krafft: Ueber Umwandlung der Undecylensäure in Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$.

(Eingegangen am 13. December.)

Gelegentlich einer ersten Mittheilung [1]) über die so leicht zugängliche Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ hatte ich neben der Darstellung der kürzlich beschriebenen [2]), wasserstoffärmeren Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$ auch diejenige einer gesättigten Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt in Aussicht genommen. In der That gelingt es unschwer, einen solchen Körper zu gewinnen, welcher die erste Lücke ausfüllt, auf die man dermalen in der Ameisensäurereihe stösst.

---

[1]) Diese Berichte X, 2034.
[2]) Ebendaselbst XI, 1414.

Die Undecylensäure geht unter Wasserstoffaufnahme in „Undecylsäure“ über, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor in bekannter Weise auf 200—220° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird zur Entfernung anhaftenden Jods mit schwefliger Säure und hierauf in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Die ausgeschiedene Fettsäure geht bei der Rectification im luftverdünnten Raume unter einem Drucke von ca. 160 mm grösstentheils (etwa 70 pCt.) bei 227—230° über und erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die, in der Kälte ausgepresst, bei 25—27° schmilzt. Es wurde dieselbe in alkoholischer Ammoniaklösung mit einer eben solchen Bleizuckerlösung, welche nur zur Fällung von 70—80 pCt. der ganzen Menge genügte, versetzt, und das Bleisalz durch Wasserzusatz ausgefällt. Schliesslich wurde dies letztere durch schwach erwärmte, verdünnte Salpetersäure zersetzt, wobei das Blei in Lösung geht, und die bald erstarrende Fettsäure als Krystallkuchen aufschwimmt. Bei nochmaliger Destillation siedete dieselbe unter obigem, niedrigen Druck jetzt völlig constant bei 228°. Erstarrt bildet sie nunmehr eine schuppige Krystallmasse, die sich bei weiterer Abkühlung aufblättert und hierbei undurchsichtig wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 28.5°, beim Abkühlen findet sofort Erstarrung statt. Krystallisirt man die Säure aus Weingeist um, der auf etwa —10° abgekühlt ist, und saugt die Mutterlauge bei gleicher Temperatur ab, so erleidet dieser Schmelzpunkt keine Veränderung. Auch durch anderweitige Reinigungsversuche wurde derselbe nicht mehr alterirt. Die destillirte Säure gab bei der Analyse 70.93 pCt. Kohlenstoff und 11.85 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{11}H_{22}O_2$ verlangt 70.96 pCt. Kohlenstoff und 11.82 pCt. Wasserstoff. Das unlösliche Silbersalz gab 45.04 pCt. Kohlenstoff; 7.26 pCt. Wasserstoff und 36.71 pCt. Silber; für $C_{11}H_{21}O_2Ag$ berechnen sich 45.05 pCt. Kohlenstoff; 7.16 pCt. Wasserstoff und 36.86 pCt. Silber. Ausserdem wurde noch der Metallgehalt des sehr schwer löslichen Barytsalzes zu 26.87 pCt. und 26.99 pCt. bestimmt, während der Formel $(C_{11}H_{21}O_2)_2Ba$ 27.02 pCt. Barium entspricht.

Die „Undecylsäure“ bildet eine farblose, unmittelbar nach dem Erstarren durchsichtige, sich aber bald aufblätternde, schuppige Masse, löst sich nicht in Wasser, dagegen sehr leicht in Alkohol und auch in Aether auf. Sie besitzt noch nicht die indifferenten Eigenschaften der Palmitin- oder Stearinsäure, ätzt vielmehr ziemlich stark und besitzt einen eigenthümlichen, in der Kälte schwachen, an Capronsäure in nicht unangenehmer Weise erinnernden Geruch. Gegen Agentien zeigt sie eine gewisse Beständigkeit. Während beispielsweise Brom mit der Undecylensäure sich sofort unter Zischen und starker Erwärmung zu dem früher beschriebenen Additionsprodukt vereinigt, wirkt dasselbe auf Undecylsäure in der Kälte nicht merklich und

selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bromwasserstoffentwickelung ein. — Ueber einige Derivate der neuen Säure wird später berichtet werden.

Als ich an der Reinheit meiner Substanz und der sehr angenäherten Richtigkeit des obigen Schmelzpunktes von 28.5°, welcher unterhalb desjenigen der bei 30° schmelzenden Caprinsäure liegt, nicht mehr zweifeln konnte, war mein Erstes, mir in dem vortrefflichen Lehrbuche Fittig's einen nochmaligen Ueberblick über die Schmelzpunkte der Ameisensäurereihe zu verschaffen. Hier wurde ich nach der obigen Erfahrung sofort auf das zugleich mit der paaren und unpaaren Anzahl der Kohlenstoffatome abwechselnde Steigen und Fallen der Schmelzpunkte nicht nur in der Ameisensäurereihe aufmerksam, wie dies vor einiger Zeit ebenfalls Hrn. Baeyer zufolge einer mir dann nachher zu Gesicht gekommenen Notiz [1]) ergangen ist. Für die angedeuteten Regelmässigkeiten ist der vorliegende Fall wohl eine willkommene Bestätigung, doch möchte auch ich für den Augenblick noch nicht versuchen, dieselben auf eine bestimmtere Gesetzmässigkeit zurückzuführen. Dagegen fordert der Umstand, dass nach meinen bisherigen Versuchen von den höheren Fettsäuren drei bisher schwer oder nicht zugängliche Glieder mit sehr geringer Mühe erhalten werden können — die Heptylsäure aus dem nach der früher angegebenen Methode [2]) in jeder Quantität zugänglichen Oenanthol, während die Undecylensäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Nonylsäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Undecylsäure liefert — dazu auf, eine Untersuchung der Ameisensäurereihe unter mehrfachen, vorwiegend physikalischen Gesichtspunkten in Angriff zu nehmen.

Basel, Universitätslaboratorium, December 1878.

---

587. O. J. Kelly: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf einige sauerstoffhaltige Haloidverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 9. December.)

Vor mehreren Jahren führte Wurtz [3]) die Synthese mehrerer aromatischer Monohaloidsäuren aus, indem er eine Mischung von einem Monochlor- oder Monobromkohlenwasserstoff und Chlorkohlensäureäthyäther der Einwirkung von Natriumamalgam unterwarf, wobei die Veränderung im Austausch des Restes $COOC_2H_5$ gegen das Haloid bestand. Es war nun wahrscheinlich, dass, wenn man statt des monosubstituirten einen di- oder trisubstituirten Kohlen-

[1]) Diese Berichte X, 1286.
[2]) Ebendaselbst X, 2084.
[3]) Compt. rend. LXVIII, 1298; LXX, 850.

wasserstoff anwendete, man zwei oder drei $COOC_2H_5$-Reste in das Molekül einführen, und wenn der ursprüngliche Kohlenwasserstoff Sauerstoff in Form von Hydroxyl enthielt, man zu Säuren gelangen konnte, welche eine grössere Anzahl von Hydroxyl- als Carboxylgruppen enthielten. Diese Reaction ist in der That auch schon zum Theil in der aromatischen, meines Wissens aber bis jetzt noch nicht in der Fettreihe versucht worden. Ich habe nun derartige Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, in der Absicht unternommen, Säuren der Reihen $C_nH_{2n}(COOH)_2$, $C_nH_{2n-1}OH(COOH)_2$ und $C_nH_{2n-1}(COOH)_3$ nach der oben erwähnten, synthetischen Methode zu gewinnen, und erlaube mir, die bisher erhaltenen Resultate im Nachfolgenden mitzutheilen.

I. Chlorkohlensäureäthyläther und Dibromallylalkohol.

55 g Chlorkohlensäureäther und 54 g Dibromallylalkohol wurden zu 2.4 kg einprocentigem Natriumamalgam hinzugefügt. Letzteres befand sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, der im Salzbade erhitzt wurde. Alsbald begann eine regelmässige Gasentwickelung, und erwies sich das nach dem Durchleiten durch Brom und Auffangen über Wasser untersuchte Gas als ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Menge der Letzteren nahm fortwährend zu, bis gegen das Ende der Reaction nahezu nur Kohlensäure erhalten wurde. Nach etwa fünf Stunden hörte die Gasentwickelung auf, und die Reaction war beendet. Nun wurde der Kolbeninhalt abkühlen gelassen, und gerade so viel Wasser zugegeben, um das entstandene Chlor- und Bromnatrium zu lösen. Die sich abscheidende Flüssigkeit, welche in Form eines schweren, stechend riechenden Oeles auf der Salzlösung schwamm, wurde nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unterworfen, wobei fast die ganze Menge bei 100—160° überging. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden nur $CO(OC_2H_5)_2$, bei 125—130° siedend, und etwas unzersetzter Chlorkohlensäureäthyläther isolirt. Zur vollständigen Bestätigung wurde noch eine Analyse ausgeführt.

	Berechnet für $CO(OC_2H_5)_2$	Gefunden
C	50.84	51.51
H	8.47	8.82.

Eine geringe Menge bei 160° destillirender Flüssigkeit wurde als unangegriffener Dibromallylalkohol erkannt.

Die farblose Verbindung, welche sich beim Durchleiten der bei der Reaction entwickelten Gase durch Brom gebildet hatte, blieb nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und Trocknen als ein schweres, farbloses Oel zurück, welches einen süsslich stechenden Geruch und Geschmack besass, ähnlich dem des Aethylendibromids. Nach zwei Destillationen ging es fast ganz zwischen 140 und 142°

über und schien nach Siedepunkt und anderen Eigenschaften mit gewöhnlichem Propylendibromid identisch zu sein. Bei der Analyse gab es mit der Formel $C_3H_6Br_2$ übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	17.82	18.12
H	2.97	2.83.

Beim Destilliren der wässerigen Lösung von Chlor- und Bromnatrium und Sättigen des Destillats mit Kaliumcarbonat wurde eine kleine Menge Allylalkohol erhalten.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass es wenigstens unter den mitgetheilten Bedingungen nicht möglich ist, den Austausch von Brom gegen $COOC_2H_5$ im Molekül des Dibromallylalkohols zu bewirken oder mit anderen Worten, den entstehenden Allylalkohol mit dem genannten Rest zu vereinigen. Die Bildung von $C_3H_6Br_2$ kann durch die Voraussetzung erklärt werden, dass das bei der Einwirkung von Natrium auf Chlorkohlensäureäthyläther auftretende Kohlenoxyd im Entstehungszustande auf den gleichzeitig gebildeten Allylalkohol einwirkt, ihn in Propylengas verwandelt und sich selbst zu Kohlensäure oxydirt, gemäss folgender Gleichung:

$$CH_2OH\cdots CH{=}CH_2 + CO = CO_2 + CH_3\cdots CH{=}CH_2.$$

II. Chlorkohlensäureäthyläther und Dichlorhydrin.

54 g Chlorkohlensäureäthyläther, 32 g reines, nach der Clausschen Methode bereitetes Dichlorhydrin vom Siedepunkt 172—175° und 2.4 kg einprocentiges Natriumamalgam wurden zusammen, wie oben angegeben, im Salzbade erhitzt, das sich dabei entwickelnde Gas durch Wasser und Brom geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. Es bestand aus Kohlenoxyd und Kohlensäure, und nahm während der Reaction die Menge der letzteren fortwährend ab. Auch Chlorwasserstoff und ein durch das Brom absorbirtes Gas entstanden bei dieser Reaction, letzteres in verhältnissmässig geringerer Menge. Nach etwa zwölf Stunden war die Reaction beendigt, und wurde alsdann nach dem Abkühlen Wasser zugefügt, und das hierdurch abgeschiedene Oel gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Etwa ein Drittel der Flüssigkeit ging bei 100—190° über und bestand aus $COClOC_2H_5$, $CO(OC_2H_5)_2$ und $C_3H_5OHCl_2$; zwischen 190 und 240° destillirte ein schweres, stechend riechendes Oel, welches an der Luft schnell eine braune Farbe annahm. Ueber 240° findet Zersetzung unter Chlorwasserstoffentwickelung statt, und in dem Kolben bleibt eine kohlige Masse zurück. Nahezu zwei Drittel des ursprünglichen Körpers wurden zwischen 190 und 240° erhalten, welche nach mehrmaligem Fractioniren zwischen 225 und 230° siedeten. So gereinigt, stellte die Substanz ein unzersetzt destillirbares, farbloses Oel von neutraler Reaction dar, welches einen bitteren, stechenden Geschmack

besitzt, schwerer wie Wasser und in demselben unlöslich ist, sich hingegen in Alkohol und Aether löst. Es verbindet sich nicht mit Brom oder rauchender Bromwasserstoffsäure und giebt die Lieben'sche Reaction.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate gewonnen:

1) 0.2676 g Subst. gaben 0.1292 g H_2O und 0.3518 g CO_2
2) 0.3628 - - 0.1609 - - 0.4616 -
3) 0.3778 - - 0.5396 g AgCl, entsprechend 35.38 pCt. Cl.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel $C_6H_{10}Cl_2O_3$ berechneten überein, wie folgende procentische Zusammenstellung ergiebt:

	Berechnet		Gefunden	
C_6	72	35.83	35.85	34.83
H_{10}	10	4.97	5.36	4.92
Cl_2	71	35.32	35.38	—
O_3	48	23.88	—	—
	201	100.00.		

Es kommt also dem bei 225—230° siedenden Körper obige Formel zu.

Das farblose Oel, welches beim Durchleiten der Gase durch Brom erhalten worden war, wurde gewaschen, getrocknet und destillirt. Nach zwei Destillationen ging es vollständig zwischen 129 und 133° über (nahezu die ganze Menge von 131—133°), war also Aethylendibromid.

Die ganze mir zur Verfügung stehende Menge des Chlorkörpers, etwa 8g, wurde mit einem grossen Ueberschuss von starker Kalilauge im Salzbade digerirt. Die Substanz verseifte sich ziemlich schwierig, doch war nach Ablauf von zwei Tagen die ölige Schicht verschwunden, und Kaliumchlorid abgeschieden.

Nach dem Versetzen der Lösung mit Wasser und Hinzufügen verdünnter Schwefelsäure entstand starke Kohlensäureentwickelung, welche bis zum Eintritt der sauren Reaction der Flüssigkeit andauerte. Hierauf wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Alkoholextract lieferte beim Verdunsten einen süss schmeckenden, dicken Syrup, der sehr dem Glycerin ähnelte. Durch Erhitzen auf 190° wurde ein geringer Wassergehalt entfernt, dann abgekühlt und Jod und Phosphor zugesetzt. Beim gelinden Erwärmen fand eine heftige Reaction statt, es entwickelten sich braune Dämpfe, und eine dunkle, schwere Flüssigkeit destillirte über. Diese siedete nach dem Reinigen durch Waschen und Fractioniren zwischen 97 und 101°, besass den Geruch und Geschmack von C_3H_5J und gab mit metallischem Quecksilber die charakteristische Verbindung C_3H_5HgJ.

In einem anderen Versuch wurden 38g Dichlorhydrin, 65g Chlorkohlensäureäthyläther und 2.9kg Natriumamalgam in Wechselwirkung

gebracht, doch waren die Resultate die gleichen wie früher, und wurde in keinem Falle Allylalkohol gebildet.

Nach Angaben von Hübner und Müller[1]) wird nach Vorschrift Berthelot's dargestelltes Dichlorhydrin, welches bei 174—184° siedet und aus einer Mischung der beiden isomeren Körper

$$CH_2Cl\cdots CHOH\cdots CH_2Cl \quad \text{und} \quad CH_2OH\cdots CHCl\cdots CH_2Cl$$

besteht, durch metallisches Natrium in Allylalkohol verwandelt. Da hiernach symmetrisches Dichlorhydrin durch Einwirkung von Natrium Allylalkohol liefern soll, so muss eine molekulare Umlagerung stattfinden, und unterwarf ich aus diesem Grunde reines Dichlorhydrin (Sdpkt. 174°) der Einwirkung einprocentigen Natriumamalgams bei 100°, und zwar fügte ich so viel desselben zu, dass sämmtliches Dichlorhydrin zersetzt werden konnte. Das Hauptprodukt der Reaction bestand aus Allylalkohol, neben welchem sich zu gleicher Zeit eine geringe Menge einer unter geringer Zersetzung bei 320° siedenden, syrupförmigen Flüssigkeit bildete, welche wahrscheinlich mit Hübner's[2]) Diisoallylalkohol identisch ist. Es ist nun klar, dass bei der Bildung von Allylalkohol aus Dichlorhydrin eine molekulare Umlagerung stattfindet, indem sich vielleicht zuerst

$$\cdots CH_2\cdots CHOH\cdots CH_2\cdots$$

bildet, und dann Umlagerung zu

$$CH_2OH\cdots CH{=}CH_2$$

eintritt.

Wenn man bedenkt, dass Dichlorhydrin unter den eben angeführten Bedingungen in Allylalkohol, und dieser durch nascirendes Kohlenoxyd in Propylengas übergeführt wird, so ist es im ersten Augenblick schwer, sein Verhalten gegen Natriumamalgam unter denselben Versuchsbedingungen in Gegenwart von Chlorkohlensäureäthyläther zu verstehen, dass nämlich die Reactionsprodukte statt in Allylalkohol und Propylen in einem gechlorten Aether von der Formel $C_6H_{10}Cl_2O_3$, Salzsäure und Aethylen (die secundäre Bildung von $CO(OC_2H_5)_2$ nicht gerechnet) bestehen. Da das eben erwähnte Chlorprodukt ebensoviel Chlor enthält wie Dichlorhydrin, und 2 oder 3 g mehr Natrium, als die Theorie fordert, um alles Chlor in beiden Verbindungen zu binden, angewandt wurden, müssen wir schliessen, dass das vorhandene Natrium nicht in Reaction tritt, ausser dass es den überschüssigen Chlorkohlensäureäthyläther und theilweise die gebildete Salzsäure zersetzt, und dass der Körper $C_6H_{10}Cl_2O_3$ durch Einwirkung eines Moleküls $COClOC_2H_5$ auf ein Molekül $C_3H_6Cl_2O$ gemäss folgender Gleichung entsteht:

---

[1]) Liebig's Annalen CLIX, 168.
[2]) Liebig's Annalen CLIX.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C(OH)H \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = HCl + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C(OH)COOC_2H_5. \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Um diese Anschauung der Reaction zu bestätigen, wurden gleiche Moleküle $COClOC_2H_5$ und $C_3H_6Cl_2O$, da bei 100° keine Reaction eintrat, wie beim vorhergehenden Versuch im Salzbade erhitzt. Salzsäure, Aethylen und Kohlensäure entwickelten sich in regelmässigem Strome, und als die Reaction beendigt war, wurde der Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Obgleich eine verhältnissmässig grosse Menge (etwa 44 g) in Angriff genommen wurde, blieben schliesslich nur 2—3 g unzersetzt, da die Temperatur rasch auf 172° stieg, hier fast das ganze Produkt, und bei weiterem Steigen des Quecksilberfadens bis 230° nur ein kleiner Rest des chlorirten Aethers überging. Hieraus geht hervor, dass der Aether im Augenblick des Entstehens auch wieder zersetzt wird, ich hoffe jedoch durch geringe Aenderungen in den Versuchsbedingungen diese Zersetzung zu verhindern, welche wohl in folgender Weise stattfindet:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C(OH)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} = CO_2 + C_2H_4 + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl. \end{array}$$

Weitere Untersuchungen sind nöthig, um diese Gleichung vollkommen zu bestätigen.

Die Bildung von Glycerin aus dem Aether $C_6H_{10}Cl_2O_3$ durch Einwirkung von Kali kann man sich wie folgt erklären:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C(OH)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2KHO = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C(OH)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2KCl;$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C(OH)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2KHO = K_2CO_3 + C_2H_5OH + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

III. Chlorkohlensäureäthyläther und Epichlorhydrin.

46 g Epichlorhydrin, 54 g Chlorkohlensäureäthyläther und 2.6 kg einprocentiges Natriumamalgam wurden wie früher angegeben erhitzt, und bestand das entwickelte Gas hier nur aus Kohlenoxyd und Kohlensäure, deren Menge während der Reaction, die in sieben Stunden etwa beendet war, wuchs. Das Reactionsprodukt schied sich auf Wasserzusatz als stechend riechendes Oel ab, von dem nach dem

Waschen und Trocknen beim Destilliren drei Viertel zwischen 120 und 160° übergingen, der Rest bei 160—220° siedete, und über 220° eine kleine Menge einer schwarzen, nach Acrolein riechenden Flüssigkeit, wohl zersetztes Glycerin, zurückblieb. Die Fraction 120—160° wurde nach mehreren Destillationen in $CO(OC_2H_5)_2$ (Sdpkt. 126°) und eine bei 140—155° siedende Flüssigkeit gespalten, die nach weiterer Reinigung bei 145—150° überging. Sie bildete so eine farblose, leicht bewegliche, bitter schmeckende und stechend riechende Flüssigkeit, welche ganz verschieden von $CO(OC_2H_5)_2$ ist, sich in Wasser nicht löst, leichter als dieses ist, und das spec. Gew. 0.9931 bei 21.5° besitzt.

Bei der Analyse lieferte sie zur Formel $C_6H_{10}O_3$ stimmende Zahlen.

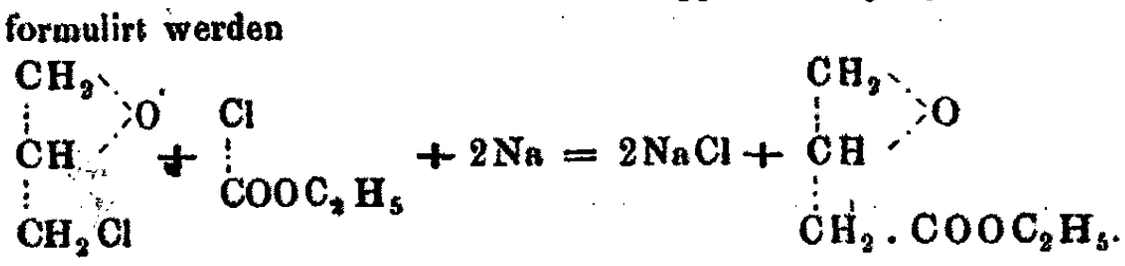
	Berechnet		Gefunden	
C_6	72	55.38	54.12	55.08
H_{10}	10	7.69	8.02	7.91
O_3	48	36.93	—	37.01.

Der bei 160—220° übergegangene Theil der Flüssigkeit war von dem eben beschriebenen Körper sehr verschieden; er war chlorhaltig und schien keinen constanten Siedepunkt zu besitzen. Ich stellte ihn daher bis zur Gewinnung grösserer Mengen bei Seite.

In einem zweiten Versuch wendete ich 60 g Epichlorhydrin, 70 g Chlorkohlensäureäthyläther und 3.3 kg Natriumamalgam an, erreichte jedoch dasselbe Resultat. In keinem Versuch war aus dem Epichlorhydrin Diisoallylalkohol gebildet worden.

22 g des rohen Aethers vom Sdpkt. 140—160° wurden mit starker Kalilauge auf 100° erwärmt. Nach zwei Tagen war die obere Schicht dunkelbraun geworden und ging nach dem Abheben von der Kalilösung bei der Destilation vollständig zwischen 80 und 130° über. Bei darauffolgendem Absieden über Aetzbaryt zeigte die Flüssigkeit den Sdpkt. 85—100°, besass genau den Geruch und Geschmack des Allylalkohols, verband sich direct mit Brom und bestand wahrscheinlich aus einer Mischung von Aethyl- und Allylalkohol. Sie wurde mit Jod und Phosphor behandelt, und die entstandenen Jodide durch Fractioniren in Methyl- und Allyljodid geschieden, welches bei 97—101° siedete und mit metallischem Quecksilber behandelt die ckarakteristischen, silberweissen Krystalle von Quecksilberjodallyl gab.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Natriumamalgam ist viel weniger complicirt und leichter zu verstehen als die gleiche beim Dichlorhydrin. Sie besteht einfach im Austausch des Chlors durch die Gruppe $COOC_2H_5$ und kann so formulirt werden



Der erhaltene Aether ist isomer mit dem von **Frankland** und **Geuther** erhaltenen Acetessigäther, der die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_2 . COO C_2 H_5 \end{array}$$

besitzt und beim Verseifen Aceton liefert, während der oben erwähnte Aether den isomeren Körper, Allylalkohol, liefert.

$$1)\ \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_2 . COOC_2H_5 \end{array} + 2KHO = K_2CO_3 + C_2H_5OH + \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_3 \end{array};$$

$$2)\ \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \vdots \quad\ \ O \\ CH \diagdown \\ \vdots \\ CH_2 . COOC_2H_5 \end{array} + 2KHO = K_2CO_3 + C_2H_5OH + \begin{array}{l} CH_2OH \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\vdots \\ CH_2 \end{array}.$$

Wie bei der Einwirkung von Natrium und Alkoholradicalen auf Acetessigäther eine Reihe von substituirten Aethern der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} CO . CH_3 \\ \vdots \\ CXY \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

erhalten werden, welche beim Verseifen substituirte Ketone und Säuren verschiedener Reihen liefern, so hoffe ich in ähnlicher Weise eine Reihe von Aethern der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \vdots \quad\ \ O \\ CH \diagdown \\ \vdots \\ CXY \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

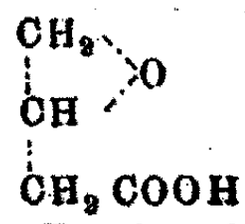
darstellen zu können, welche beim Verseifen eine Serie von Allylalkoholderivaten geben, in welchen Wasserstoff durch die Radicale (C_nH_m) und $(C_n'H_m')$ ersetzt ist:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\vdots \\ C\begin{cases} H \\ C_nH_m \end{cases} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2OH \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\vdots \\ C\begin{cases} C_nH_m \\ C_n'H_m' \end{cases} \end{array}.$$

Nach **Pazschke**[1]) wird eine Säure von der Formel C_3H_5OCOOH durch Einwirkung von reinem Kaliumcyanid auf Epichlorhydrin und

[1]) Journ. pr. Chem. (2) I, 82.

Zersetzen des erhaltenen Cyanids mit rauchender Salzsäure erhalten. Hartenstein[1]) nennt sie Epihydrincarbonsäure und giebt ihr die Structur



und soll sie sich nach diesem Forscher nicht wie Epichlorhydrin mit Salzsäure und Acetylchlorid verbinden. Wenn obige Formel richtig ist, sollte der von mir dargestellte Aether bei der Verseifung die freie Säure geben, anstatt Allylalkohol zu liefern. Er scheint sich auch direct mit rauchender Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu verbinden, doch sind die entstandenen Verbindungen bisher noch nicht näher untersucht.

Ich bin gegenwärtig mit dem genaueren Studium der hier erwähnten Körper und ihres Verhaltens gegen verschiedene Reagentien beschäftigt und hoffe bald in der Lage zu sein, der Gesellschaft die gewonnenen Resultate mittheilen zu können.

Chem. Laborat. Queens College, Cork, Ireland.

---

588. J. M. v. Bemmelen: Das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselsäure.

(Eingegangen am 12. December.)

Inwiefern die Erscheinung der Absorption durch die Ackererde chemischen oder physikalischen Wirkungen zuzuschreiben ist, war bis dahin noch immer fraglich geblieben.

Schon früher beobachteten Way, Peters, Henneberg, Rautenberg, Stohmann, Knop, Mulder und Andere, dass Ackererde aus Lösungen von Alkali- und alkalischen Erdsalzen die Basis absorbirt, indem dafür äquivalente Mengen anderer Alkalien und Erdalkalien aus der Erde in Lösung gehen.

Wurden hierbei Lösungen von Chloriden und Sulfaten angewandt, so werden die Säuren unverringert darin zurückgefunden. Aehnliche Erscheinungen zeigen die zeolithischen (basischen) Silicate, ferner Basalt, Bolus, Natrolith und viele andere Mineralien, wenn sie in Pulverform mit Salzlösungen behandelt werden, in weit schwächerem Maasse jedoch Erden wie Kaolin, welche ärmer an in Salzsäure löslichen Alkali- und alkalischen Erdsilicaten sind.

Entzieht man der Ackererde durch Auskochen mit starker Salzsäure die löslichen Silicate, so verschwindet ihre absorbirende Wir-

[1]) Journ. pr. Chem. (2) VII, 295.

kung fast vollständig. Sie wird jedoch (nach Peters und Brustlein) durch Behandlung mit Calciumcarbonat wieder hergestellt, und es tritt alsdann, namentlich bei Chlorammonium und Chlorkalium eine äquivalente Menge Kalk in die Lösung ein. Auch Gyps, Chlorcalcium und Natriumcarbonat stellen das Absorptionsvermögen der ausgezogenen Erde wieder her, und meint Heiden diesen letzteren Fall einer physikalischen Wirkung zuschreiben zu müssen.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen sind einerseits chemischer Austausch, andererseits physikalische Oberflächenwirkung angenommen worden.

Namentlich glaubte Liebig sich für letztere Annahme entscheiden zu müssen, weil die Ackererde freie Alkali und Erdalkalihydrate ohne Austausch absorbirt, und bei Absorption derselben aus Lösungen ihrer Salze die Säure unvermindert in Lösung bleibt. Er nimmt also eine Zersetzung des Salzes durch die absorbirende Kraft der Erde an, welche durch die in der Erde anwesenden Basen prädisponirt wird.

In einer früheren ausführlichen Abhandlung [1]) habe ich nachgewiesen, dass eine durch Salzsäure ausgekochte, wenig humushaltige Ackererde, die nach dieser Auskochung nur sehr wenig Kalium aus Chlorkaliumlösung absorbirte, noch ein bedeutendes Absorptionsvermögen für freie und kohlensaure Alkalien zeigt. Ich bezeichne im weiteren Verlauf die ursprüngliche Erde als Erde A, die mit Salzsäure erschöpfte als Erde B.

Diese Erde B, mit Natriumcarbonatlösung ausgekocht, soviel als möglich ausgewaschen, absorbirt jetzt aus Chlorkaliumlösung viel Kalium, während eine äquivalente Menge Natrium in Lösung geht, ein Beweis, dass trotz des Auswaschens Natrium darin zurückgehalten, und die Absorption unter Austausch stattfindet. Dagegen giebt Behandlung mit Gyps- und Chlorcalciumlösung und nachheriges Auswaschen der Erde B das Absorptionsvermögen für Kalium aus Chlorkaliumlösungen nur in geringem Maasse zurück.

Was die Herstellung des Absorptionsvermögens mit Calciumcarbonat betrifft, so glaube ich dieselbe nach meinen Versuchen folgendermaassen erklären zu können:

In der Chlorkaliumlösung löst sich etwas Calciumcarbonat, und man kann in dieser Lösung wohl geringe Mengen von Chlorcalcium und Kaliumcarbonat nebeneinander bestehend annehmen.

Die Erde B absorbirt, wie nachgewiesen, Kali aus dem Kaliumcarbonat, durch die frei werdende Kohlensäure wird eine neue Menge $CaCO_3$ gelöst, welches wieder neue Mengen Chlorkalium umsetzt. Dieser Process wird nun so lange fortschreiten, bis ein von Temperatur und Concentration der Salzlösung abhängiges Gleichgewicht

[1]) Landwirthsch. Versuchsstationen XXI, 1877.

zwischen der Absorptionsfähigkeit der Erde und der lösenden Kraft des Wassers auf das absorbirte Kali, hergestellt ist.

Es war hier nun die Frage, welche Substanz in der Erde das Alkali absorbirt, und ob hier eine chemische Bindung anzunehmen ist.

Mit Hinsicht auf frühere Versuche von Knop lag es nahe, dass die gallertartige Kieselsäure diese Wirkung ausübt.

Ich stellte meine Versuche mit der erwähnten Erde B an, aus welcher durch Salzsäure viel Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Kalium ausgezogen war, und welche an kalte, verdünnte Kalilauge schon 23.5 pCt. Kieselsäure abgab.

Diese Erde wurde in Quantitäten von 100 g mit je 250 ccm der Salzlösungen geschüttelt, deren Concentration ich in Aequivalenten, durch Milligramme ausgedrückt, angeben will (also 1 Aeq. Chlorkalium = 74.4 mg u. s. w.).

Aus einer Lösung von Alkalicarbonat von der Concentration von 10—20 Aeq. in 250 ccm absorbirte die Erde fast die Hälfte des vorhandenen Alkali.

Die Kohlensäure bleibt in Lösung, es bildet sich saures Alkalicarbonat, und der Alkaliabsorption ist damit eine Grenze gesetzt. Letztere beträgt auch bei verdünnteren Lösungen nie mehr als die Hälfte, bei concentrirteren jedoch stets weniger.

Aus Natriumphosphatlösung (HNa_2PO_4) wird stets weniger als die Hälfte Natrium absorbirt, und die Phosphorsäure bis auf einen kleinen Antheil in der Lösung zurückgefunden.

Erde A dagegen absorbirt auch Phosphorsäure, die hier an Calcium und Magnesium tritt. Dagegen zersetzt Erde A viel weniger Natriumphosphat als Erde B, insofern die Absorption ohne Austausch von Basis stattfindet.

Aus Boraxlösung absorbirt Erde B mehr als die Hälfte des Natriums, die Borsäure bleibt völlig in Lösung.

Mit Calciumcarbonat und Wasser behandelt, wird etwas Calcium unter Bildung von Bicarbonat absorbirt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorkalium und überschüssigem Calciumcarbonat wurde noch viel mehr von Letzterem in Bicarbonat verwandelt und Kalium gebunden.

Alle diese Erscheinungen lassen sich ungezwungen durch die Annahme erklären, das Erde B eine Substanz (in grösserer Menge als A) enthält, die eine gewisse Menge von Alkali, selbst bei Gegenwart von viel Wasser und einer schwachen Säure chemisch zu binden im Stande ist.

Alsdann wird freies Alkali am stärksten absorbirt werden.

In den verdünnten Lösungen alkalisch reagirender Salze (Borate, Phosphate und Carbonate) kann man einen theilweis dissociirten Zustand annehmen, in der Weise, dass hier kleine Mengen freier Alka-

lien und saurer Salze nebeneinander existiren. Es scheint solches aus den calorimetrischen Untersuchungen von Thomsen und Berthelot hervorzugehen.

Ebenso kann sich in einem Gemisch von Calciumcarbonat und Chlorkalium etwas Kaliumcarbonat und Chlorcalcium bilden. Kommt nun eine Substanz hinzu, die das bei der Dissociation des Kaliumcarbonats entstehende freie Alkali fixirt, so wird die Neubildung und Bindung desselben bis zur Entstehung eines gewissen, von Temperatur und Concentration der Salzlösung abhängigen Gleichgewichtes, fortschreiten. Die Erde B besteht aus sauren Silicaten, Quarz, hydratischer Kieselsäure und geringen Humusresten.

Nach Versuchen von Rautenberg, die ich wiederholt und bestätigt gefunden habe, absorbirt der aus sauren Silicaten bestehende Kaolin nicht nur aus Chlorkalium- und Salmiaklösung wenig Kalium, und Ammonium, sondern auch wenig freies Alkali. Die sauren Silicate bedingen somit nicht die Absorption, und es bleibt als Ursache derselben nur die hydratische Kieselsäure übrig.

Ich stellte daher Versuche mit Kieselsäure an, welche aus Wasserglaslösung mit Salzsäure abgeschieden und durch langwieriges Decantiren völlig ausgewaschen war.

Im lufttrocknen Zustande bildete sie ein Pulver, welches an Glas und Papier nicht anhaftete, trotzdem aber mehr als die Hälfte ihres Gewichts Wasser enthielt.

Es zeigte sich nun, dass diese Kieselsäure aus verdünnten Aetzalkalilösungen das Alkali ganz, aus Carbonatlösungen im Maximum die Hälfte desselben absorbirte. Es wird in letzterem Falle die Absorption durch die Bildung von Bicarbonat beschränkt, denn die Kohlensäure findet sich unverringert in Lösung. Aus einer Natriumphosphatlösung war die Natronabsorption geringer, die Phosphorsäure blieb auch hier völlig in Lösung. Aus einer Chlorkaliumlösung wurde bei Gegenwart von Calciumcarbonat Kali absorbirt, und Calciumbicarbonat ging in Lösung.

Die hydratische Kieselsäure zeigt somit genau dieselben Erscheinungen wie Erde B, in welcher die basischen Silicate zersetzt, und die abgeschiedene Kieselsäure zurückgeblieben ist (siehe oben). Da ferner der diese Zersetzungen nur in geringem Maasse zeigende Kaolin wenig davon enthält, ist man wohl berechtigt, die Kieselsäure als Ursache dieser Erscheinungen anzusehen.

Wenn nun Kieselsäure, Kali oder Natron absorbirt, so darf man, auch wenn die Menge der Alkalien gering ist, eine chemische Verbindung annehmen, die Bildung also eines sehr sauren, unlöslichen Salzes, welches bei Zutritt von mehr Alkali in Wasser allmälig löslich wird.

Dass derartige Verbindungen gegen Wasser etc. labil sind, und ihre Zusammensetzung wenig constant ist, darin liegt wohl nichts Abnormes.

Die Zusammensetzung der hydratischen Kieselsäure ist unter gewöhnlichen Umständen keine constante.

Rammelsberg fand in staubig trockner Kieselsäure 13—36 pCt. Wasser, Gottlieb in über Schwefelsäure getrockneter 6.1 pCt. und in der bei 140° getrockneten 4.5 pCt. Geuther nimmt bei verschiedenen Temperaturen die Existenz verschiedener Pyrokieselsäuren an.

Nach meinen Beobachtungen ist der Wassergehalt von dem Feuchtigkeitszustand der umgebenden Atmosphäre abhängig. So enthielt an der Luft getrocknete, völlig staubige Kieselgallerte 54.1 pCt. Wasser (Ber. f. $SiO_2 4H_2O$: 54.54 pCt.).

An der Luft verlor sie den grössten Theil dieses Wassers. Es blieben nach einigen Tagen etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verbunden, der Gehalt schwankte jedoch beständig hin und her. Ueber Schwefelsäure sank derselbe auf $\frac{1}{4}$, beim Erhitzen auf 100° sogar auf $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser. In feuchter Luft nahm sie das Wasser wieder auf, so dass, nachdem sie 7 Tage in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre (bei + 18°) gestanden hatte, sogar 56 pCt. Wasser darin gefunden wurden; ein Gehalt, welcher mit geringen Schwankungen bestehen blieb.

Durch kurzes Glühen verlor die Kieselsäure ihr Anziehungsvermögen für Hydratwasser soweit, dass sie unter gleichen Umständen nur 2.8 Mol. Wasser aufnahm. Es ist wohl ein Theil derselben in die nicht mehr wasseranziehende Quarzkieselsäure verwandelt.

Bei Absorption von Kalihydrat ersetzt dieses offenbar in der noch hydratischen Kieselsäure einzelne Wassermoleküle. Zur Annahme solcher Verbindungen berechtigen viele Analoga. Es sind einerseits die nach vielfach complicirten Molekularverhältnissen constituirten, natürlichen Silicate, andererseits die Verbindungen der mit dem Silicium in einer Reihe stehenden Elemente Kohlenstoff, Zinn, Titan und Zirkon.

Kohlensäurehydrat ist vielleicht bei niederer Temperatur beständig, unter gewöhnlichen Umständen zersetzt es sich. Für Zinnsäure und Metazinnsäure sind allerlei abweichende Zahlen gefunden worden. Ihre Salze sowie die der Titansäure zeigen je nach Umständen eine ganz verschiedene Zusammensetzung. Es existiren hier offenbar eine ganze Reihe von Pyrosäuren, in denen wieder je nach Umständen mehr oder weniger Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden.

Hieran schliessen sich offenbar Verbindungen, wie die der Phosphormolybdänsäure an, welche aus vielen Molekülen der einen Verbindung mit wenigen einer anderen bestehen.

Ich schliesse aus diesen Gesammtresultaten, dass die Bodenabsorption keine sogenannte physikalische Erscheinung, sondern eine

chemische ist. Aus Lösungen von Salzen mit starken Säuren wird das basische Oxyd unter chemischem Austausch mit den basischen Silicaten der Erde absorbirt, und die Grösse dieser Absorption ist von der Menge der absorbirenden Substanz und der Concentration und Temperatur der Salzlösung abhängig.

Findet Absorption ohne Austausch statt, wie aus Lösungen von freien Alkalien oder deren Salzen mit schwachen Säuren, so ist es die hydratische Kieselsäure, welche nach denselben Gesetzen sehr labile, unlösliche Verbindungen bildet.

Letztere können aus Alkalisalzen mit stärkeren Säuren wieder deren Basis, unter Austausch mit ihren eignen Basen, absorbiren.

Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass das der Erde durch Zerstörung der basischen Silicate entzogene Absorptionsvermögen durch Calciumcarbonat und Alkalicarbonat wieder hergestellt wird.

Hat Liebig eine physikalische Oberflächenanziehung zur Erklärung angenommen, weil auch Absorption (wenigstens scheinbar) ohne Austausch beobachtet war, und weil die Erscheinungen nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen stattfinden, so berechtigen nach meiner Ansicht die obigen Thatsachen dazu, die Erscheinung wieder ganz auf chemisches Gebiet zurückzuführen [1]).

Leiden, Universitätslaboratorium.

---

589. E. Paternò: Ueber die Propylbenzoësäure.

(Eingegangen am 16. December.)

In Nummer 15 dieser Berichte, S. 1863 findet sich eine Abhandlung des Herrn Hermann Körner: Ueber Paradipropylbenzol und einige Derivate desselben, in welcher er die Propylbenzoësäure

$$C_6H_4\begin{cases}(CH_2 . CH_2 . CH_3)\\ COOH\end{cases},$$

isomer der Cuminsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)_2\\ COOH\end{cases},$$

als neu beschreibt. Diese Säure ist schon im Juni 1877 von mir und Spica erhalten und beschrieben worden, wie dies aus der Gazzetta chimica t. VII, 361 und aus diesen Berichten X, 1746 zu ersehen ist. Der Weg, auf welchem wir zu dieser Säure gelangten, ist ähnlich dem des Herrn Körner; jedoch wandte er Dipropylbenzol an, während wir das von uns neu dargestellte Propylisopropylbenzol benutzten. In

[1]) Die ausführliche Mittheilung der Analysen etc. wird im nächsten Hefte der landwirthsch. Versuchsstationen (Band XXIII) erscheinen.

den Eigenschaften der Säure stimmen unsere Angaben mit denen Körner's überein. Im Schmelzpunkt fanden wir eine Differenz von 1°, während das Bariumsalz auch nach unseren Bestimmungen mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, sodass an der Identität unserer Säure mit der Körner's nicht zu zweifeln ist.

Es ist dies nicht das erste Mal im laufenden Jahre, dass ich mich genöthigt sehe, die Priorität meiner Arbeiten und der meiner Schüler festzustellen, und in nicht seltenen Fällen hätte ich noch Gelegenheit zu ähnlichen Reclamationen gehabt, wenn mich nicht eine natürliche Abneigung davon zurückgehalten hätte.

Es thut mir leid, zu sehen, wie wenig unsere Arbeiten von unseren deutschen Collegen beachtet werden, und hoffentlich werden es mir dieselben nicht übelnehmen, wenn ich mir erlaube, sie zu bitten, den in Italien veröffentlichten Arbeiten etwas Aufmerksamkeit schenken zu wollen.

Die Zahl derselben ist ja leider so gering, dass es Sie wohl wenig Zeit und Mühe kosten möchte!

Palermo, 20. November 1878.

---

590. O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Alstoniarinden.

Vor 13 Jahren habe ich in den Annalen der Chemie, 4. Suppl.-Bd., 40—50, über eine australische, bittere Rinde berichtet, deren Abstammung damals nicht ermittelt werden konnte. Auch die inzwischen in letzterer Beziehung angestellten Nachforschungen blieben erfolglos bis vor Kurzem, wo ich Gelegenheit hatte, diese Rinde mit einer von Baron F. von Müller eingesandten Probe der Rinde von *Alstonia constricta* vergleichen zu können. Dabei hat sich nun herausgestellt, dass beide Rinden in jeder Weise mit einander übereinstimmen.

Da nun meine oben citirte Untersuchung ergab, dass die fragliche Rinde zwei Alkaloide, Chlorogenin und Porphyrin, enthält, sonst aber weiter keinen bitter schmeckenden Stoff, so würde dieses Resultat im Widerspruch sein mit dem einer Untersuchung, welche Palm [1]) 1863 über diese Alstoniarinde ausführte. Palm will nämlich gefunden haben, dass diese Rinde den Bitterstoff Alstonin enthalte, welcher stickstofffrei und dem entsprechend kein Alkaloid sei. Ueberhaupt konnte von diesem Chemiker kein Alkaloid in der fraglichen Rinde aufgefunden werden.

Die vergleichende Untersuchung meiner Rinde mit der Palm's, welch' letztere ich Prof. Flückiger verdanke, ergab indess ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung derselben. Da nun nach dem bezüg-

---

[1]) Wittstein's Vierteljahresbericht f. pract. Pharmacie XII, 161.

lichen Verfahren von Palm als Alstonin ein Gemisch von Chlorogenin und Porphyrin erhalten wird, so folgt daraus, dass das Alstonin in der Liste der chemisch einheitlichen Stoffe zu streichen ist.

In welcher Beziehung ferner zu den genannten Alkaloiden das neue Alkaloid Alstonin steht, welches unlängst F. von Müller und Rummel[1]) in der australischen Alstoniarinde entdeckt haben wollen, dürften beide Chemiker leicht ermitteln können, wenn sie die Anleitung benützen wollten, die ich früher zur Trennung und Reindarstellung beider Alkaloide gab. Die von F. von Müller und Rummel mitgetheilten Eigenschaften dieser neuen Substanz berechtigen vorerst zu der Annahme, dass in derselben ein unreines Chlorogenin vorliegt.

Der Gehalt der fraglichen Alstoniarinde an Chlorogenin beträgt nach meiner früheren Untersuchung 2—2.5 pCt., während jener an Porphyrin nur etwa 0.1 pCt. beträgt.

Mit dieser Rinde ist die Ditarinde, die Rinde der auf Luzon wachsenden *Alstonia scholaris*, in eine Parallele zu stellen, welche ebenfalls zwei Alkaloide, Echitamin und Ditamin enthält, wovon das erstere gewissermassen dem Chlorogenin, das letztere dem Porphyrin entspricht.

Bei dieser Gelegenheit mag angeführt werden, dass eine Identität zwischen Echitamin und Ditamin, wie Harnack unlängst[2]) behauptete, nicht stattfindet, und dass das Chlorhydrat des sogenannten krystallisirten Ditaïns nicht, wie Harnack meint, mit dem Chlorhydrat des Ditamins übereinkommt, sondern (im wesentlichen) mit dem salzsaurem Echitamin. Ich bemerke ferner, dass ich mit der ausführlichen Untersuchung von Ditamin und Echitamin noch beschäftigt bin und hoffe, darüber bald eingehender Mittheilung machen zu können.

---

591. V. Merz u. W. Weith: Die Anfangsglieder der Paraffinreihe bei erschöpfender Bromirung.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium in Zürich.]

(Eingegangen am 19. December.)

Es liegen über das Verhalten der organischen Substanzen bei einer möglichst erschöpfenden Bromirung erst spärliche Angaben vor. Der wichtigsten sei hier, soweit dies für später nothwendig sein wird, kurz gedacht.

Löwig[3]) erhielt (1829) aus Alkohol und Aether durch Brom das Perbromäthylen, welches, wie Lennox[4]) fand, auch sehr leicht

---

[1]) Diese Berichte XI, 2146.
[2]) Ebendaselbst XI, 2005.
[3]) Berzelius' Jahresbericht 10, 68.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 122, 122.

bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Pentabromäthan entsteht. Wird der Pentabromkörper mit Brom und Wasser auf 100—180° erhitzt, so bildet sich, wie Reboult [1]) zuerst zeigte, Hexabromäthan, das stärker erhitzt in Perbromäthylen und Brom zerfällt, indessen aus diesen Substanzen bei 100° zurückerhalten werden kann. Bolas und Groves [2]) erlangten 1870 durch Einwirkung von jodhaltigem Brom auf Schwefelkohlenstoff, auf Brompikrin und Bromoform den bis dahin noch unbekannten Vierfach-Bromkohlenstoff, auch Tetra- oder Perbrommethan geheissen. Endlich zeigte Gessner in unserm Laboratorium [3]), dass Benzol und andere aromatische Substanzen (letztere unter Verlust der Seitenketten), wenn sie sehr anhaltend und hoch mit jodhaltigem Brom erhitzt werden, Perbrombenzol liefern. Ist Bromaluminium zugegen, so geht, nach Gustavson, die Perbromirung des Benzols leicht und glatt vor sich.

Das Verhalten der höher molekularen Paraffine eventuell der entsprechenden Alkylbromüre einer möglichst erschöpfenden, directen Bromirung gegenüber ist nicht — sogar dasjenige des Methans und Aethans noch nicht ausreichend studirt worden, und wir haben daher eine Reihe von bezüglichen Versuchen vornehmen lassen, welche zwar keineswegs abgeschlossen sind, aber doch einen ablösbaren, ersten Theil bieten.

Diese Versuche sind von einigen unserer Schüler, namentlich aber von Hrn. Wahl, ausgeführt worden.

Methan.

Die directe Perbromirung des Methans bez. Methyljodürs hat keine Schwierigkeiten.

Brom und Methyljodür reagiren unter lebhafter Erwärmung, weshalb für ihr langsames Zusammenkommen und für gute Kühlung zu sorgen ist; auch so tritt Bromwasserstoff stromweise auf. Das Reactionsprodukt wird nach beendigter Einwirkung in der Kälte unter Verschluss zunächst auf 80° und hierauf bei jeweiliger Steigerung der Temperatur bis um circa 20° schliesslich auf 180—200° und hier solange erhitzt, bis beim Oeffnen der Röhren gar kein Bromwasserstoff mehr auftritt. Dazu waren im Ganzen etwa 50 Stunden erforderlich. Die erlangte Substanz — eine dunkle Flüssigkeit — gab beim Schütteln mit Natronlauge einen reichlichen, festen Rückstand, welcher mit Wasserdämpfen leicht überging und dabei als weisse, wachsähnliche Masse erhalten wurde. Sie löste sich leicht in warmem Alkohol, fiel auf Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung in weissen, flimmernden Blättchen heraus, wogegen die langsam abdunstende, nicht vermischte Alkohol-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 124, 271.
[2]) Ibid. 156, 60; 160, 160.
[3]) Diese Berichte IX, 1049.

lösung ziemlich grosse, glänzende Tafeln absetzte. Schmpkt. 90°, Sdpkt. 186.5° bei 722 mm Barometerstand.

Es sind dies im Wesentlichen die von Bolas und Groves für das Perbrommethan angegebenen Eigenschaften, und erscheint sein Vorliegen sicher dargethan.

Da nun die Bromirung des Sumpfgases zunächst wohl Methylbromür geben muss, so ist an der Umwandelbarkeit des Kohlenstoffes durch die gewöhnliche, directe Substitution schliesslich in Perbrommethan nicht zu zweifeln.

Das Jod- bez. Brommethan bildet übrigens nicht gerade das beste Material, wenigstens für grössere Mengen von Perbrommethan. Einmal nämlich ist die Reaction schleppend wegen des zu eliminirenden vielen Wasserstoffs, und dann wurde nur etwa die Hälfte des theoretisch möglichen Perbrommethans erhalten, was bei der Flüchtigkeit der verschiedenen Brommethane namentlich in Folge des massenhaft auftretenden Bromwasserstoffs nicht überraschen kann.

Versuche des Hrn. Wahl über die Ausbeute an Perbrommethan aus Schwefelkohlenstoff, wobei das von Bolas und Groves gebrauchte Verhältniss 1 Th. Schwefelkohlenstoff, 7 Brom und 3 Jod benutzt wurde, zeigten, dass bei 60- und sogar 120stündigem Erhitzen auf 180—200° doch viel Schwefelkohlenstoff intact bleibt; auch durch Steigerung der Temperatur bis auf 300° wurde die Ausbeute nicht wesentlich besser. Sie betrug etwa $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge. Bemerkenswerther Weise wirkt das jodhaltige Brom schon in der Kälte auf den Schwefelkohlenstoff ein und macht sich allmälig der Geruch bemerkbar, welcher dem rohen Perbrommethan aus Schwefelkohlenstoff überhaupt anhängt und von Bolas und Groves einem Sulfobromkohlenstoff, $CSBr_2$, zugeschrieben wird. In der That lieferte das vorerwähnte Ingredientiengemisch, nachdem es 3 Wochen im Dunkeln gestanden hatte und nun wie üblich verarbeitet wurde, 35 pCt. vom Gewicht des Schwefelkohlenstoffs an Perbrommethan. Eine gewisse Grenze scheint die Reaction auch hier nicht zu überschreiten; so war das Verhältniss von Perbrommethan und noch intactem Schwefelkohlenstoff in einer ruhig stehenden Mischung nach einem halben Jahr nur wenig verschieden von demjenigen nach blos 10 Wochen.

Es sei hier erwähnt, dass das beste Ausgangsmaterial für grössere Mengen von Perbrommethan wohl zweifellos das von vorneherein sehr bromreiche und relativ leicht zugängliche Bromoform sein dürfte. Dieses geht zudem, nach Habermann[1]) durch Brom, wenn man die Mischung mit verdünnter Kalilauge überschüttet und dem Sonnen- oder zerstreuten Licht aussetzt, allmälig schon bei gewöhnlicher Temperatur in Perbrommethan über.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 174.

Auffallend ist die Flüchtigkeit des festen Perbromkörpers. 0.2 g davon, in Pulverform auf ein frei stehendes Uhrglas ausgebreitet, waren nach 24 Stunden vollständig verschwunden. Das Perbrommethan liefert, wenn es mit Anilin und weingeistigem Kali erwärmt wird, ganz so wie das Perchlormethan die betäubende Isocyanürreaction. Sie zeigt sich schon bei Spuren des Perbromkörpers.

Aethan.

Wie auf Methyljodür wirkt Brom auch auf Aethyljodür sehr heftig ein, weshalb Hr. Wahl ähnlich wie bei der Darstellung des Tetrabrommethans operirte, jedoch die Mischung, um rascher fertig zu werden, schliesslich bis auf 250° erhitzte. Nach im Ganzen etwa 50stündigem Erhitzen entwich kein Bromwasserstoff mehr. Der Röhreninhalt bestand aus einer breiigen, schwarzen Masse, welche mit überschüssiger Natronlauge gewaschen und dann mit Wasserdampf destillirt wurde, wobei ein weisser, aromatisch riechender, leicht schmelzbarer Körper überging, während eine feste, schwarze Masse zurückblieb.

Die weisse Substanz krystallisirte aus ihrer warm gesättigten, alkoholischen Lösung beim langsamen Erkalten in grossen, nach einer Seite spitz auslaufenden und oft kammartig an einander gereihten Blättchen, sie schmolz bei 53° und hatte überhaupt die dem Tetrabromäthylen zugeschriebenen Eigenschaften.

Vom dunkeln Destillationsrückstande ging, bis auf einen spurweisen, kohligen Rest, Alles in Schwefelkohlenstoff auf; dieser setzte beim freiwilligen Verdunsten wasserhelle, gut ausgebildete Prismen ab. Sie zerfielen gegen 200° in Brom und Perbromäthylen, Schmpkt. 53°, welches letztere, anhaltend mit Brom auf 100° erhitzt, in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wurde. Diese ist somit als Hexabromäthan anzusprechen.

Die gleichen Produkte wie das Aethyljodür lieferte auch die von Hrn. Etzweiler in analoger Weise (Jod zugegen) durchgeführte, erschöpfende Bromirung des Aethylendibromürs.

Hier ist zu erwähnen, dass die Perbromirungen in der Regel überwiegend viel Tetrabromäthylen ergaben, obschon dieses durch überschüssiges Brom um etwa 100° in Hexabromäthan übergeht; offenbar erheischt die complete Metamorphose eine erheblich längere Dauer des wirksamen Temperaturintervalls, als das ungehinderte Erkalten des Reactionsrohrs mit sich bringt.

Der Schmelzpunkt des Tetrabromäthylens wird von Lennox bei 50°, von Löwig bei ungefähr 50° angegeben; verschiedene im hiesigen Laboratorium dargestellte Präparate schmolzen zunächst zwischen 51—54°, sorgfältig gereinigt aber bei 52.5—53°, und scheint dies der eigentlich normale Schmelzpunkt zu sein.

Das nicht ganz reine und aus Lösungen durch Verdunsten abgeschiedene Perbromäthylen kann sehr lange flüssig bleiben. Es wird

dann behufs Erlangung des festen Zustandes zweckmässig in Alkokol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz — nunmehr fest — ausgefällt.

Geringe Verunreinigungen mögen wohl die Ursache sein, dass Völkel [1]), als er nach Löwig's Verfahren Tetrabromäthylen darstellen wollte, nicht festes sondern ein flüssiges Produkt erhielt. Das Gleiche gilt wohl auch von Poselgers [2]) flüssigem und wie Tetrabromäthylen zusammengesetztem Bromkohlenstoff.

Mit Anilin und alkoholischem Kali erhitzt, liefert das Hexabromäthan, was nach dem Verhalten des entsprechenden Chlorkohlenstoffs zu erwarten war, keine oder eine doch kaum bemerkbare Isocyanürreaction.

Der Zerfall des Hexabromkohlenstoffs in freies Brom und Tetrabromäthylen beginnt gegen 180°, scheint jedoch erst um 220° complet zu werden. Im Gegensatz zum Tetrabromäthylen ist die Hexabromsubstanz mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, und sie können deshalb bei gleichzeitigem Auftreten leicht aus einander gezogen werden.

Verhalten des Tetrabrommethans bei höherer Temperatur.

Darauf bezügliche, allerdings spärliche Angaben rühren von Bolas und Groves [3]) her. Sie erwähnen, dass der Vierfach-Bromkohlenstoff bei 200° unter Abscheidung von etwas Brom partiell zersetzt werde; streicht sein Dampf durch eine glühende Röhre, so zerfällt ein grosser Theil in die Elemente, doch entsteht in kleiner Menge eine krystallinische Substanz, deren Reactionen und hoher Schmelzpunkt zu den Angaben Reboult's über den Dreifach-Bromkohlenstoff (Hexabromäthan) stimmen.

Hr. Wahl hat nun auch die Spaltungsverhältnisse des Tetrabrommethans durch höhere Temperatur untersucht.

Eine Vorprobe mit etwas Perbrommethan in Probirröhrchen, wobei die überstehende Glaswandung miterhitzt wurde, ergab das Auftreten von Brom und Kohle bez., dass die Tetrabromverbindung noch unterhalb der Glühhitze rasch zersetzt wird.

Es wurde nun eine grössere Menge Perbrommethan bei starkem Feuer und wiederholt aus einem Fractionirkölbchen destillirt; die letzten Theile zersetzen sich stets unter Bildung kohliger Produkte, auch entstand so viel Brom, dass schon das zweite Destillat flüssig blieb. Um die Metamorphose vollständig zu machen, hat Hr. Wahl bei den folgenden Destillationen auch das Abzugsrohr des Fractionirkölbchens,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 41, 117.
[2]) Ibid. 64, 237.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 156, 65 und 160, 171.

indessen nicht bis zum Glühen erhitzt. Derart herbeigeführtes Produkt wurde schliesslich mit verdünnter Natronlauge behandelt und dann mit Wasser destillirt, wobei ein helles Oel überging, welches in der Vorlage allmälig erstarrte. Diese Substanz enthielt noch etwas Perbrommethan (Pseudocyanürreaction); sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Liegenlassen im zerriebenen Zustande an der Luft (siehe Flüchtigkeit des Perbrommethans) und abermaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die Krystalle gaben schliesslich die Isocyanürreaction nicht mehr, hatten übrigens durchaus die Beschaffenheit des Tetrabromäthylens, schmolzen bei 53° und lieferten, mit Brom auf 100° erhitzt, das leicht zu erkennende Hexabromäthan.

Demgemäss war das Tetrabrommethan beim Erhitzen unter Abspaltung von Brom in Tetrabromäthylen übergegangen. Doch geht die Condensation noch weiter. Wurde nämlich der kohlige Rückstand im Fractionirkölbchen stark erhitzt, so entstanden schwere Dämpfe, welche an der obern Wandung zu eisblumenartigen Gebilden anflogen. Die durch Auskochen des Kölbchens mit Benzol erlangte Lösung hinterliess feine, sehr schwer schmelzbare, indessen relativ leicht sublimirende Nadeln.

Der hier erwähnte Körper entstand reichlicher, als man Perbrommethan aus einer kleinen, tubulirten, schwer schmelzbaren Retorte, deren Hals auf die Längs von etwa 3 cm schwach rothglühte, in eine zweite gleiche Retorte abdestillirte und dieses Verfahren bei jeweilen gewechselten Retorten mehrfach wiederholte. Dabei lagerte sich an den erhitzten Stellen des Retortenhalses etwas Kohle ab, dicht daneben und ebenso in den höhern, bezüglich kältern Theilen der Retortenbauchung erschienen feine, federbartartig gruppirte Nadeln sowie feste, krystallinische Krusten — schliesslich in ansehnlicher Menge. Das eigentliche Destillat wurde wie gewöhnlich vorverarbeitet und dann mit Alkohol behandelt, welcher Perbromäthylen aufnahm, das gehörig gereinigt bei 53° schmolz. Was zurückgeblieben war, und ebenso die Nadeln und krystallinischen Partien lösten sich in siedendem Benzol auf, aus dem wiederum Nadeln anschossen, welche zuletzt durch Sublimation gereinigt und dabei federbartartig gestellt erhalten wurden. Sie schmolzen noch nicht bei 300°. Ihre Analyse sowie die genaue Uebereinstimmung mit dem Körper, welchen Hr. Gessner bei der Perbromirung des Benzols erlangt hatte, bewiesen das Vorliegen von Perbrombenzol.

Die Condensation des Perbrommethans zu Perbrombenzol ist, trotzdem sie leicht erfolgt, doch von nicht unerheblicher Verkohlung begleitet, lässt sich indessen durch ein etwas abgeändertes Verfahren um Vieles glatter gestalten. Das Perbrommethan kann nämlich auch im Einschmelzrohr zersetzt werden; derart war nach 12 Stunden bei

etwa 350° soviel freies Brom entstanden, dass der Inhalt des Rohrs flüssig blieb. Noch längeres Erhitzen liess an dessen Wandungen die charakteristischen Perbrombenzolnadeln erscheinen, später schied die Bromlösung compacte Substanz aus. Das Erhitzen wurde etwa 100 Stunden lang unterhalten, hierauf das freie Brom durch Lauge entfernt; nun erschien eine zähe, harzartige und von Perbrombenzolnadeln durchsetzte Masse, welche durch ätherhaltigen Alkohol beim Reiben in ein braunes Pulver zerfiel. Der Alkohol secernirte auf Zugabe von Wasser geringe Mengen einer weissen, leicht schmelzbaren Substanz — wahrscheinlich niedriger molekulare Bromkohlenstoffe. Was rückständig war, das braune Pulver, löste sich bis auf einen geringen, kohligen Rückstand in Chloroform auf, aus der heiss filtrirten Lösung schoss in feinen, weissen Nadeln reichlich Perbrombenzol an. Die Mutterlaugen lieferten weitere Mengen dieses Körpers — indessen verunreinigt durch etwas harzige Substanz; sie liess sich durch kaltes Chloroform leicht wegwaschen. Das Perbrombenzol wurde in der früher beschriebenen Weise durch Umkrystallisiren und Sublimation ganz rein erhalten.

Erhitzt man Tetrabrommethan höher wie auf 350° und etwa 150 Stunden lang, so tritt theilweise Verkohlung ein, dagegen fehlt die sonst vorhandene, harzige Substanz, und kann das Perbrombenzol sofort sublimirt werden.

Es seien noch die Resultate angeführt, welche die Verbrennung des a) im offenen Gefäss, b) unter Verschluss dargestellten Perbrombenzols geliefert hat.

	Gefunden a		Gefunden b	Berechnet
Kohlenstoff	13.20	13.29	12.98	13.04.

Wie bekannt, geht das Perchlormethan beim Erhitzen successiv in Perchloräthan, Perchloräthylen und bei beginnender Weissgluth endlich in Perchlorbenzol über.

Die hier geschilderten Versuche zeigen, dass das Perbrommethan sich analog verhält, indessen es erfährt die correspondirenden Condensationen leichter bez. bei weit niedrigerer Temperatur, und entsteht sogar das Perbrombenzol noch unter der Glühhitze.

Der Condensationsgang erfolgt übrigens offenbar im Sinne der Gleichungen:

$$2CBr_4 = C_2Br_6 + Br_2$$
$$C_2Br_6 = C_2Br_4 + Br_2$$
$$3C_2Br_4 = C_6Br_6 + 3Br_2.$$

Propan.

Die höchst gebromten Derivate des Propans, welche man bis jetzt kennt, sind, wie es scheint, Pentabromverbindungen — nämlich das

Propargylpentabromür von Henry[1]) und eine isomere Substanz, welche Oppenheim[2]) durch Addition von Brom zum Tribrompropylen aus Allylentetrabromür erhalten hat. Während der erste Körper eine dichte, zähe, nicht krystallisirbare Flüssigkeit bildet, ist der zweite fest und krystallisirt leicht.

Die Wahrscheinlichkeit, durch directe Bromirung Perbrompropan darstellen zu können, war übrigens nicht gross, da schon das Perchlorpropan leicht weiter bezüglich in Tetrachlormethan und Hexachloräthan zersetzt wird.

Als Ausgangsmaterial diente constant siedendes, reines Allylbromür, und wurde die Bromirung unter Hinzunahme von Jod sonst ganz nach Art derjenigen des Methyl- und Aethyljodürs ausgeführt. Sie erwies wie übrigens auch diejenige der letzteren Substanzen, dass die Bromwasserstoffentwickelung bei bestimmten Temperaturen abnimmt, schliesslich vollständig oder doch nahezu ganz aufhört, jedoch bei höherer Temperatur wieder eintritt, was natürlich auf das Hervorgehen bestimmter Verbindungen bei bestimmten Temperaturen zu deuten ist.

Bemerkenswerth war die Constanz des um 210° entstandenen Produkts, welches daher näher untersucht worden ist. Es bildete nach Wegnahme des Jods und überschüssigen Broms ein braunes, mit Wasserdämpfen langsam übergehendes Oel, welches indessen für sich erhitzt noch unter 180°, indem Kohle, Brom und Bromwasserstoff entstanden, vollständig sich zersetzte.

Behufs der Reinigung wurde das Oel zweimal mit Wasserdämpfen destillirt. Es zeigte hierbei einen eigenthümlichen, ozonartigen Geruch und bildete eine klare, zunächst grünliche, später gelblich werdende Flüssigkeit.

Die Analyse des schwefelsäuretrocknen Produkts stimmte am besten zur Formel eines Pentabrompropylens: C_3HBr_5.

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	8.35	8.39	—	8.24
Wasserstoff	0.50	0.37	—	0.23
Brom . .	—	—	91.61	91.53.

Andere Bromprodukte liessen sich, abgesehen von etwas Harz, welches bei der Destillation mit Wasserdampf zurückblieb, nicht nachweisen.

Das Pentabrompropylen wird durch jodhaltiges Brom gegen 250° weiter und zwar erschöpfend angegriffen, so dass, wenn nach einmal vollendeter Reaction auch Stunden lang höher bez. auf 280—300° erhitzt wird, doch kein Bromwasserstoff mehr auftritt. Starke Verkohlung war bei dieser Bromirung nicht zu vermeiden.

---

[1]) Diese Berichte VII, 761.
[2]) Jahresber. 1865, 492.

Das wie üblich vorverarbeitete und dann mit Wasserdämpfen destillirte Produkt der Reaction lieferte eine allmälig erhärtende Substanz, welche gegen 72° schmolz und, mit Anilin und alkoholischem Kali erwärmt, den fürchterlichen Isocyanürgeruch entwickelte. Offenbar war Perbrommethan und daher sehr warscheinlich auch Perbromäthylen entstanden. Letzteres liess sich in der That durch anhaltendes Kochen mit Weingeist (Perbrommethan wird dabei allmälig zersetzt), Auskrystallisiren, Liegen an der Luft und erneutes Krystallisiren isoliren und ganz rein erhalten. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt bei 53°, die charakteristische Krystallbeschaffenheit, und war eine Isocyanürreaction nicht mehr herbeizuführen.

Der kohlige Rückstand bei der Destillation mit Wasser gab an siedenden Schwefelkohlenstoff Hexabromäthan ab, zudem erschienen zwar blos einmal und in geringer Menge auch weisse, feine Nädelchen. Diese Substanz liess sich sublimiren, ohne vorher zu schmelzen; sie lieferte dabei wiederum lose an einander hängende, schneeweisse Nädelchen, welche indessen anders gruppirt waren als beim Perbrombenzol und beim Zerreiben sehr stark elektrisch wurden, so dass das Pulver durch einen eingetauchten Glasstab auseinanderfuhr; auch fehlte beim Erhitzen der charakteristische Geruch, welchen verdampfendes Perbrombenzol zeigt.

Lag im erwähnten Körper ein Perbrompropan bez. -propylen vor, so musste er wohl etwas unterhalb 250° in reichlicherer Menge entstehen. Hr. Wahl erhielt indessen bei 235—240° nur Spuren davon, dagegen trotz langen Erhitzens noch unverändertes Pentabrompropylen, ferner perbromirtes Aethylen und Aethan, auch hatte sogar unter diesen Verhältnissen eine erhebliche Kohlebildung stattgefunden. Ob der feinnadlige Körper ein Bromkohlenstoff sei, liess sich aus Mangel an Material nicht entscheiden. Auffallend jedoch ist seine grosse Beständigkeit, so wurde er durch rauchende Salpetersäure bei 250° nur sehr langsam zerstört, während die Bromkohlenstoffe der Fettreihe sonst leicht oxydirt werden.

Es ergiebt sich übrigens, dass das Propan durch energische Bromirung in Perbrommethan und Perbromäthan zerfällt; letzteres wird partiell weiter in Perbromäthylen und freies Brom zersetzt.

$$C_3H_8 + 9Br_2 = CBr_4 + C_2Br_6 + 8HBr,$$
$$C_2Br_6 = C_2Br_4 + Br_2.$$

Demgemäss stimmt das Endergebniss der erschöpfenden Bromirung des Propans mit demjenigen seiner Chlorirung überein, indessen geht die letztere doch weit glatter und ohne irgend welche Verkohlung vor sich.

592. V. Merz u. W. Weith: Ueber die Endprodukte bei der erschöpfenden Bromirung einiger höher molekularer Paraffine.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium in Zürich.]

(Eingegangen am 19. December.)

Wir haben in einer frühern Mittheilung über das Verhalten des Methans, Aethans und Propans bei energischer Bromirung (jodhaltiges Brom) berichtet, und soll nun weiter dasjenige einiger höher molekularer Paraffine unter solchen Umständen besprochen werden.

Normales Butan.

Ausgangsmaterial war constant siedendes, normales Butyljodür, welches wir der Freundlichkeit des Collegen V. Meyer verdanken.

Der Perbromirungsversuch ist von Herrn Burkhardt ausgeführt worden.

Es zeigte sich, dass Brom auf das Butyljodür bezw. Bromür bei 100° noch nicht, gegen 140° schwach, bei 160—170° dagegen stark einwirkt; um 250—260° vollendet sich die Reaction, so dass beim Erhitzen auf 300° und darüber kein Bromwasserstoff mehr auftrat.

Der Röhreninhalt bildete nach Entfernung des Jods und überschüssigen Broms einen dunklen, krystallinischen Körper, welcher mit Wasserdämpfen bis auf sehr wenig Rückstand überging und in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte.

Ihr Schmelzpunkt befand sich bei 54°, fiel indessen bei erneuter Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Weingeist auf 53°. Es lag somit Perbromäthylen vor, was auch die übrigen Eigenschaften, sowie eine Brombestimmung bestätigten.

	Gefunden	Berechnet
Brom	92.56	93.02.

Der vordem erwähnte, geringe Destillationsrückstand ging fast vollständig in Schwefelkohlenstoff auf und war sehr wahrscheinlich Perbromäthan; merkwürdiger Weise entstanden hier von diesem Körper und zwar bei wiederholten Versuchen kaum mehr wie Spuren. An reinem Tetrabromäthylen wurden 60—70 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Wir haben für die Zersetzung des Butans durch energische Bromirung den Ausdruck:

$$C_4H_9Br + 8Br_2 = 2C_2Br_4 + 9HBr.$$

Durch Chlor wird das Butan, nach den Angaben von Krafft[1]) in analoger Weise gespalten.

[1]) Diese Berichte X, 805.

Isobutan.

Dieser Kohlenwasserstoff, bezw. das Isobutylbromür reagirt mit jodhaltigem Brom, wie die Versuche des Herrn Wahl zeigen, zunächst leichter wie das normale Butyljodür, später aber weit schwerer.

Es wurde die Bromirung des Isobutylbromürs in der üblichen Weise mit stark überschüssigem Brom vorgenommen. Schon in der Kälte erfolgt langsame Einwirkung, sie wächst rasch beim Erhitzen und kommt bei 150—170° zum vorläufigen Abschluss, indem ein erst bei viel höherer Temperatur veränderliches Produkt entstanden ist.

Die Operation beanspruchte bis zum Aufhören aller Bromwasserstoffentwicklung gegen 70 Stunden. Sie ergab einen flüssigen Röhreninhalt, bezw. nach dem Schütteln mit Natronlauge eine braune, flockige Masse, welche sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Aether, schwerer in siedendem Alkohol und nur spärlich in kaltem löste. Aus heissem Alkohol krystallisirte die Substanz in schönen Nadeln, wogegen die Schwefelkohlenstofflösung beim Verdunsten Prismen oder auch grosse, mit Flächen der Pyramidenzone combinirte Tafeln absetzte.

Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmolz zwischen 108—109°, und führte seine Analyse zur Formel eines Hexabrombutans $C_4H_4Br_6$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	9.14	9.02
Wasserstoff	0.69	0.75
Brom . .	90.35	90.22.

Die Ausbeute an Hexabromisobutan ist normal eine sehr gute. Sie hängt übrigens, wie Versuche des Herrn Daltroff zeigen, ganz erheblich von der Brommenge ab; ist diese nur wenig überschüssig, so bleibt erkleckliche Verkohlung nicht aus, und der Ertrag schrumpft im Verhältniss zusammen; dagegen geht die Reaction bei starkem Bromüberschuss glatt vor sich, und ohne dass eine Spur von Kohle entsteht.

Beispielsweise lieferte eine Mischung von 1 Th. Bromisobutan und 7 Th. Brom blos 45 pCt. (starke Verkohlung), die Mischung 1 : 18 dagegen über 90 pCt. des theoretisch möglichen Hexabromisobutans.

Es wird durch ein solches Verhalten nahe gelegt, dass die niedrigeren Bromderivate des Isobutans bei weiterer Bromirung vorerst Bromwasserstoff abspalten, dessen Elemente nun je nach den gerade gebotenen Massenverhältnissen vollständig (glatte Reaction) oder aber blos für einen Theil der Substanz durch Brom ersetzt werden; im letztern Falle kann schliesslich partielle Verkohlung eintreten.

Versuche, eine höhere Bromirung des Hexabromisobutans zu erzielen, zeigten, dass es bei 250—270° noch unverändert bleibt, erst gegen 320 bis 340° entstand wieder Bromwasserstoff — indessen so langsam, dass die Röhren nach selbst 24stündigem Erhitzen nur mässigen Druck enthielten,

und die Reaction erst nach Wochen vollständig wurde. Dabei war viel Kohle entstanden; die Destillation mit Wasser (nach Hinwegnahme des Jods und freien Broms) liess sehr langsam eine feste, weisse, aufschwimmende Substanz übergehen, welche bei 52—53° schmolz, sich leicht in Alkohol löste und keine Isocyanürreaction zeigte. Durch Auskochen des kohligen Rückstandes mit Alkohol und Zugabe von Wasser bis zur Trübung wurde in weissen, undeutlichen Krystallen eine neue Partie desselben Körpers erhalten. Auch die schliessliche Extraction mit Schwefelkohlenstoff lieferte weiter nichts als einen geringen Rest der gleichen Substanz.

Stimmte auch ihr Schmelzpunkt nahezu überein mit demjenigen des Tetrabromäthylens, so liessen doch die übrigen Eigenschaften auf einen andern Körper schliessen. Wirklich lieferte die Analyse von sorgfältig gereinigter Substanz Werthe, welche noch am ehesten zur Formel eines Hexabrombutylens $C_4H_2Br_6$, stimmen.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	9.00	—	9.06
Wasserstoff	0.42	—	0.38
Brom . .	—	90.42	90.56.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht auch nahezu derjenigen eines Hexabrombutans, indessen dürfte der Uebergang des Ausgangsmaterials unter den erwähnten Umständen blos in einen isomeren Körper wenig wahrscheinlich sein. Demgemäss hätte das Brom auf das Hexabromisobutan nicht mehr substituirend, sondern blos enthydrirend eingewirkt.

$$C_4H_4Br_6 + Br_2 = C_4H_2Br_6 + 2HBr.$$

Das gebromte Isobutylen selbst unterliegt durch jodhaltiges Brom oberhalb 300° einer langsamen, weiteren Reaction — hauptsächlich Verkohlung, daneben waren in kleiner Menge auch Perbrommethan und Perbrombenzol entstanden.

Isopentan.

Zu den Versuchen diente constant siedendes Isoamylendibromür (aus Gährungsamylkohol).

Es wird von jodhaltigem Brom (grosser Ueberschuss) in der Kälte nur langsam angegriffen; bei 175° bildete sich (nach etwa 120 stündigem Erhitzen) als Endprodukt eine wenig erquickliche, harzige Masse; um 250—270° trat sehr stürmische Bromwasserstoffentwicklung (vielfacher Röhrenbruch) und merkliche Verkohlung ein; die Bromeinwirkung hörte erst oberhalb 350° und nach mehreren Wochen auf.

Das Reactionsprodukt enthielt nur Spuren von Perbrommethan, reichlicher Perbrombenzol, indessen die Hauptmenge war wie beim Isobutan so auch hier verkohlt.

Hexan.

Die bezüglichen Versuche sind von Herrn Wahl ausgeführt worden.

Es zeigte sich, dass reines, normal secundäres Hexyljodür (aus Mannit) und Brom schon in der Kälte lebhaft wechselwirken; als die Reaction bei einem ersten Versuch um 175° vollständig geworden war, trat bei 220° und noch höherer Temperatur kein weiterer Bromwasserstoff auf, dagegen erschienen mehr und mehr lange, feine, wie Perbrombenzol aussehende Nadeln. Sie lagen frei vor oder durchsetzten eine zusammengebackene, dunkle Masse. Wie üblich verarbeitet inclusive mit Wasserdampf destillirt, verlor das Reactionsprodukt geringe Mengen eines weissen, krystallinischen Körpers, welcher sich durch die Isocyanürreaction und den Schmelzpunkt als Tetrabrommethan characterisirte; Tetrabromäthylen war nicht nachzuweisen. Die übrige Masse wurde mit Benzol (oder Schwefelkohlenstoff) ausgekocht, wobei kohlige Substanz zurückblieb; aus den Lösungen krystallisirten Nadeln, welche umkrystallisirt und schliesslich sublimirt die federbartähnlichen Bildungen lieferten, welche für das Perbrombenzol, C_6Br_6, so characteristisch sind.

In der That bewies die Analyse das Vorliegen des eben genannten Körpers.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	13.11	13.04
Brom . .	86.68	86.95.

Wird, nachdem die Bromwasserstoffentwickelung bei 175° aufgehört hat, nur langsam höher und nicht über 210° erhitzt, so hält die Umwandlung in Perbrombenzol langsam an, und die Verkohlung ist eine sehr geringe. Tetrabrommethan trat kaum in Spuren auf.

Es war von Interesse genauer zu ermitteln, in welcher Weise aus dem Hexan der Benzolkern entsteht, beziehungsweise welche Produkte dem Perbrombenzol zuvorgehen.

Da die Bromwasserstoffentwicklung bei 175° abschliesst, so musste wohl schon hier ein Bromkohlenstoff entstanden sein. Versuche mit einem weniger grossen Bromüberschuss liessen bei der erwähnten Temperatur lange, breite, lose über einander geschichtete Nadeln erhalten, welche höher erhitzt in eine dichte Masse aus kleinen Nadeln, offenbar Perbrombenzol, übergingen. Das bei 175° gebildete Produkt wurde durch Abtropfenlassen vom anhängenden Brom befreit, mit etwas Aether-Alkohol abgewaschen und schliesslich aus heissem Benzol umkrystallisirt, wobei feine, weisse und wie Perbrombenzol aussehende Nadeln ausschossen. Erhitzt, spalteten sie indessen Brom ab. — Die abgetropfte Bromlösung secernirte auf Zusatz von überschüssiger Lauge eine schwarzbraune, harzige Masse, welche unter ätherhaltigem Alkohol gerieben in ein braunes Pulver zerfiel; dieses zunächst gewaschen, bis die Flüssigkeit blos schwach gefärbt ablief, und dann aus Benzol um-

krystallisirt, lieferte wie vorhin erwähnt beschaffene Nadeln. Die dunkle Waschflüssigkeit hinterliess eine zähe, harzige Masse, deren heiss bereitete Benzollösung einige weitere Nädelchen absetzte, verdunstet aber wieder klebriges Produkt ergab. Variirte Versuche dieses Produkt in einen für die Analyse geeigneten Zustand überzuführen, blieben erfolglos. Durch mehrwöchentliches Stehen wurde es hart, ging jedoch im Contact mit Flüssigkeiten wieder in den alten Zustand über.

Die Analyse der weissen, nicht sublimirbaren Nadeln führte zur Formel C_6Br_8.

		Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	10.22	10.25	—	—	10.11
Brom . .	—	—	90.13	90.11	89.89.

Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs war nicht zu beobachten.

Der Bromkohlenstoff C_6Br_8 krystallisirt aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff beim langsamen Verdunsten in wasserhellen, dünnen, indessen wohl ausgebildeten und bis centimeterlangen, scheinbar rhombischen Prismen; heiss gesättigte Benzollösungen liefern weisse, stark glänzende und an das Perbrombenzol erinnernde Nadeln. Von siedendem Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird die Verbindung C_6Br_8 reichlich gelöst, ziemlich spärlich von Alkohol und Aether. Sie spaltet gegen 200° ohne vorher zu schmelzen Brom ab, und nun sublimiren die feinen, charakteristischen Nadeln des Perbrombenzols. Daneben entsteht auch Kohle, indessen bei vorsichtigem Erhitzen nur wenig, und wird beziehungsweise fast die theoretische Menge an Perbrombenzol erhalten:

$$C_6Br_8 = C_6Br_6 = Br_2.$$

Es konnte der Bromkohlenstoff C_6Br_8 ein Perbrombenzol mit 2 addirten Bromatomen sein, oder aber er hatte eine noch offene Kohlenstoffkette mit eventuell alternirend einfach und doppelt verknüpften Atomen. Im ersten Falle musste bei Wegnahme der addirten zwei Bromatome z. B. durch weingeistige Kalilauge Perbrombenzol entstehen, dagegen war im zweiten Falle weitergehende Einwirkung zu gewärtigen. Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden.

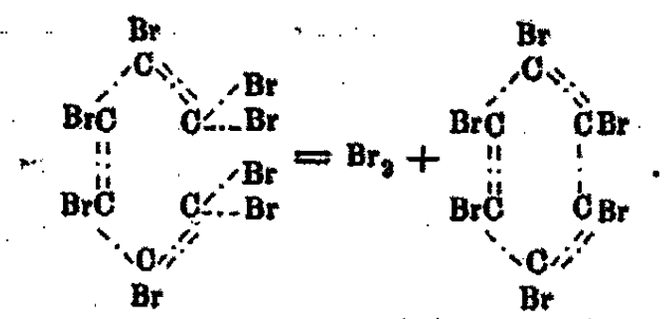
Wird die Verbindung C_6Br_8 mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so erfolgt eine rasche, sowie mehr und mehr zunehmende Dunkelfärbung. Dabei entstand Bromkalium, koblige und eine huminartige Substanz; letztere schied sich beim Verdünnen der alkoholischen Lösung langsam in Flocken aus, Erhitzen beschleunigte die Absonderung, veranlasste aber schliesslich eine vollständige Verkohlung.

Von sogenanntem molekularem Silber wurde die in Benzol gelöste Verbindung C_6Br_8 auch bei langem Erhitzen auf 100, 150 und sogar 170° nicht angegriffen. Durch rauchende Salpetersäure erfolgte dagegen eine complete Oxydation schon bei 180°.

Diese Resultate lassen den Bromkohlenstoff C_6Br_8 eher unter die Fettkörper zählen. Bei einer solchen Annahme ist wohl am ehesten plausibel die Structurformel:

$$CBr_2 \equiv CBr - CBr \equiv CBr - CBr \equiv CBr_2,$$

welche den leichten Uebergang in Perbrombenzol ungezwungen erklären lässt, nämlich:



Um die dem Bromkohlenstoff C_6Br_8 zunächst vorangegangenen Derivate des Hexans zu erhalten, wurden vier Partieen derselben Mischung von Hexyljodür und überschüssigem Brom erhitzt I) auf 150—175°, II) 140—150°, III) 130—140°, IV) 120—130°.

Die drei ersten Partieen (130—175°) lieferten insgesammt den Bromkohlenstoff C_6Br_8. Das zwischen 130—140° erlangte Produkt wurde analysirt.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	10.17	—	10.11
Brom . .	—	89.78	89.89.

Es entsteht die Verbindung C_6Br_8 besonders glatt zwischen 130—140°, indem der bei 175° mitgebildete, harzige Körper bei niedrigerer Temperatur fast ganz ausbleibt.

Die III. Partie (s. o.) zeigte ausser den Nadeln des Bromkohlenstoffs auch gut ausgebildete Rhomboëder, welche sich in heissem Benzol leicht lösten und daraus beim Erkalten in feinen, weissen Kryställchen ausschossen. Ihre mit Alkohol versetzte und langsam eindunstende Benzollösung lieferte häufig auch zu Büscheln gestellte, weisse, scheinbar nicht krystallinische Absätze von stärkeartigem Aussehen. Schmelzpunkt 184°, beim Wiederschmelzen 178°.

Die Analyse der wiederholt aus Benzol umkrystallisirten Substanz ergab Werthe, welche noch am ehesten für die Formel, $C_6H_4Br_8$, eines Octobromhexylens sprechen.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	10.08	—	10.05
Wasserstoff	0.53	—	0.55
Brom . .	—	89.40	89.38.

Das bei 120—130° hervorgegangene Bromirungsprodukt (IVte Partie) enthielt ausser der eben geschilderten und wieder in Rhomboëdern auskrystallisirten Substanz noch zwei andere, im überschüssigen Brom gelöste Körper. Die gesonderte und dann mit verdünnter Natron-

lauge geschüttelte Bromlösung schied eine syrupartige Masse ab; sie ging durch Aether in ein braunes, krystallinisches Pulver über, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn — in kaltem ist es wenig löslich — gereinigt wurde. Wurde diese Substanz in heissem Benzol gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol vermischt, dann erkalten und theilweise eindunsten gelassen, so entstanden feste Krusten aus centrisch gruppirten, grossen, lanzettförmigen, weissen Nadeln, auf denen in Drusen grünlich durchscheinende und wohl ausgebildete Säulen mit zugespitzten Enden sich absetzten. Die letzten Mutterlaugen secernirten beim weiteren Eindunsten ausser diesen zwei Verbindungen auch die früher erwähnten, weissen, büschligen Gebilde (Octobromhexylen).

Es liessen sich die verschiedenen Krystalle durch Auslesen annähernd trennen und wurden hierauf einzeln in der vorhin beschriebenen Weise aus alkoholhaltigem Benzol umkrystallisirt.

Der Säulendrusen bildende Körper zeigt bedeutende Krystallisationstendenz, und entstanden bei doch ziemlich spärlichem Material bis 2 cm lange Säulen. In Aether und Benzol ist diese Verbindung reichlich löslich; sie schmilzt bei 135°.

Ihre Analyse stimmt am besten zur Formel $C_6H_6Br_8$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	9.96	10.03
Wasserstoff	0.93	0.83
Brom . .	89.22	89.14.

Dass ein Octobromhexan vorlag, erscheint besonders plausibel, weil die hier erwähnte Verbindung beim stärkern Erhitzen mit Brom verschwindet, während die früher geschilderte Substanz von fast gleicher Zusammensetzung jetzt weit reichlicher auftritt. Isomerie ist nicht gerade wahrscheinlich, und daher sollte das Erstlingsprodukt eine Hexan-, das später entstandene eine Hexylenverbindung sein.

Ein Octobromhexan hat übrigens schon Henry aus dem Dipropargyl dargestellt, indessen schmilzt seine Bromverbindung um 5° höher wie die hier besprochene Substanz, so dass vielleicht blosse Isomerie vorliegt.

Der aus Hexyljodür zwischen 120—130° entstandene, andere Körper, welcher centrisch gestellte Nadeln bildet, krystallisirte unter Umständen auch in grossen, nicht durchscheinenden, weissen Prismen. Er löst sich ebenfalls reichlich in Aether und Benzol und schmilzt bei 152°.

Wie die Analyse bewies, lag ein Hexabromhexan, $C_6H_8Br_6$, vor.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	12.60	—	12.85
Wasserstoff	1.51	—	1.43
Brom . .	—	85.71	85.71.

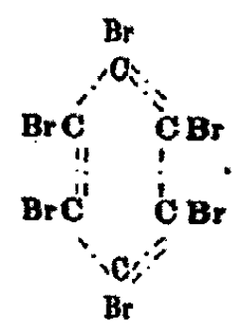
Die aus dem Hexan beziehungsweise Hexyljodür durch Bromirung von 120—210° hervorgegangenen Körper sind somit die folgenden:

$C_6H_8Br_6$ $C_6H_6Br_8$ $C_6H_4Br_8$ C_6Br_8 C_6Br_6.

Ein dazwischen stehender Bromabkömmling des Hexans scheint nicht zu entstehen, denn die Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten wurden genau untersucht, ergaben aber nichts weiter als die schon besprochenen Produkte.

Das höchste Bromsubstitutionsderivat des Hexans ist somit unzweifelhaft das Octobromhexan. Von ihm an wirkt das Brom (wenigstens unter den hier geschilderten Verhältnissen) nicht mehr substituirend ein, sondern spaltet nur noch Wasserstoff ab, so entsteht der ebenfalls 8 Atome Brom aufweisende Bromkohlenstoff C_6Br_8, welcher schliesslich in Perbrombenzol übergeht.

Wird angenommen, dass die Bromatome im Molekül des Hexabromhexans gleichmässig vertheilt sind, und auch das fernere Eingreifen des Broms symmetrisch erfolgt, so lassen sich für die typischen Produkte der verschiedenen Uebergänge vom Hexabromhexan an etwa folgende Formeln setzen:

Hexabromhexan	Octobromhexan	Octobromhexylen	Verbindung C_6Br_8	Perbrombenzol
$CBrH_2$	CBr_2H	CBr_2H	CBr_2	
$CBrH$	$CBrH$	$CBrH$	CBr	
$CBrH$	$CBrH$	CBr	CBr	
$CBrH$	$CBrH$	CBr	CBr	
$CBrH$	$CBrH$	$CBrH$	CBr	
$CBrH_2$	CBr_2H	CBr_2H	CBr_2	

Ein weiterer Werth wird übrigens auf gerade diese Schematisirung nicht gelegt, und mag sie blos andeuten, wie das allmälige Hervorgehen des Benzolkerns bez. Perbrombenzols aus dem Hexan sich allenfalls denken lässt.

Es ist bemerkenswerth, dass die Chlorirung des normalen Hexans, nach den Versuchen von Krafft[1]), schwieriger erfolgen muss, als hier für die Bromirung gefunden wurde. Diese veranlasste zudem keine oder doch nur sehr untergeordnete Spaltungen, wogegen Krafft[2]) ausser Perchlorbenzol je nach Umständen perchlorirtes Methan, Aethan und sogenanntes Perchlormesol erhalten konnte.

Zusammenfassung.

Die wesentlichen Resultate der geschilderten Untersuchungen sind folgende:

[1]) Diese Berichte IX, 1086.
[2]) Ibid. X, 802.

1) Das Methan bez. Methyljodür geht bei 180° durch directe Bromirung in Perbrommethan über. Schwefelkohlenstoff erleidet diese Metamorphose durch jodhaltiges Brom partiell schon bei gewöhnlicher Temperatur.

2) Durch Erhitzen des Perbrommethans entsteht zunächst Perbromäthylen, weiterhin und zwar im geschlossenen Rohr gegen 350° Perbrombenzol.

3) Aethan bez. Aethyljodür und Aethylendibromür werden durch jodhaltiges Brom bei 200—250° in perbromirtes Aethylen und Aethan verwandelt.

4) Propan (Allylbromür) liefert mit jodhaltigem Brom bei 210° glatt ein flüssiges Pentabromderivat C_3HBr_5, welches bei höherer Temperatur mehrentheils verkohlt, zum kleinern Theil in perbromirtes Methan, Aethylen und Aethan zerfällt.

5) Normales Butan (Butyljodür) geht durch jodhaltiges Brom gegen 250° in Perbromäthylen (Perbromäthan) über.

6) Isobutan (Isobutylbromür) und überschüssiges, jodhaltiges Brom lassen bei 175° ein sehr beständiges Hexabromisobutan, $C_4H_2Br_6$, sich bilden; um 300—340° entsteht unter gleichzeitiger Kohlebildung vermuthlich die Verbindung $C_4H_2Br_6$, d. i. ein Hexabromisobutylen, welches oberhalb 350° unter Verkohlung und Perbrombenzolbildung zersetzt wird.

7) Isopentan (Amylendibromür aus Gährungsamylalkohol), wie üblich bromirt, lieferte bei 175 und 250—275° keine charakteristischen Produkte; bei letzterer Temperatur trat erhebliche Verkohlung ein; sie wurde um 350° nahezu vollständig, nebenbei war etwas Perbrombenzol entstanden.

8) Normales Hexan bez. normal secundäres Hexyljodür wird glatt bromirt; zwischen 120—130° entsteht Hexabrom- sowie Octobromhexan und Octobromhexylen, schon um 130—140° der Bromkohlenstoff C_6Br_8, welcher gegen 200° Brom abspaltet und in Perbrombenzol übergeht.

9) Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, soweit sie bis jetzt untersucht worden sind, zeigen gegen energische Bromirung im Ganzen dasselbe Verhalten wie gegen energische Chlorirung, nur reagirt das Brom schwieriger als das Chlor, und tritt leichter Verkohlung ein. Das normale Hexan bildet eine Ausnahme; hier erfolgt der Wasserstoffersatz durch Brom viel leichter als durch Chlor, und auch beim normalen Butan scheinen diese Reactionen etwa gleich leicht vor sich zu gehen.

In welcher Art verschieden die Skelette isomerer Kohlenwasserstoffe auf das Verhalten des Wasserstoffs zu den Halogenen speciell zu Brom influiren, ist noch nicht genügend zu ersehen, und sollen hierüber einlässliche Untersuchungen vorgenommen werden.

10) Die Neigung einzelner Kohlenstoffatome wie Atomgruppen zur Bildung condensirter Complexe so des Benzolkerns ist eine Function namentlich auch der mit ihnen verbundenen, anderen Atome; Brom implicirt diese Richtung mehr wie Chlor und dieses mehr wie Wasserstoff, was nicht zu leugnen ist, wenn man z. B. das Verhalten des Methans und normalen Hexans und ihm gegenüber dasjenige ihrer Perchlor- und Perbromderivate übersieht.

---

593. Victor Meyer und Carl Meyer: Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte oberhalb 440° siedender Körper, sowie solcher Substanzen, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen.

(Eingegangen am 13. December.)

Vor einigen Wochen berichtete der Eine von uns in einer vorläufigen Notiz [1]) über ein von ihm vor ca. 1½ Jahren erprobtes Verfahren, Dampfdichten durch Messung des vom Dampf der Substanz verdrängten Luftvolumens zu bestimmen. Wie damals mitgetheilt wurde, bedurfte das Verfahren der weiteren Ausarbeitung, da es bezüglich der Schärfe der Zahlen noch zu wünschen übrig liess. Nachdem es uns jetzt gelungen ist, durch eine geringfügige Abänderung des Apparates der Methode die gewünschte Präcision zu geben, wollen wir im folgenden die Details derselben mittheilen.

Das Verfahren, ursprünglich für Körper, welche die üblichen Sperrflüssigkeiten angreifen, bestimmt, ist natürlich auch für alle anderen anwendbar; von praktischem Nutzen aber dürfte es hauptsächlich für solche Substanzen sein, die auf Quecksilber oder Wood'sches Metall einwirken, und für diejenigen Körper, die oberhalb 440° sieden. Denn da bei demselben die Versuchstemperatur nicht bekannt zu sein braucht, (weil das Dampfvolumen in Gestalt eines ihm gleichen, aber auf Zimmertemperatur abgekühlten Luftvolumens gemessen wird) erleichtert es die Bestimmung der Dampfdichte bei Temperaturen, die mit den gebräuchlichen Thermometern nicht gemessen werden können.

Die zu verwendende Substanzmenge ist bei dem Verfahren eine eben so geringe, wie bei der Hofmann'schen und den von dem Einen von uns beschriebenen Methoden [2]). Der zur Verwendung kommende Apparat ist leicht herstellbar. Als Sperrflüssigkeiten kommen nur Luft und Wasser in Anwendung. Die Ausführung der Operation erfordert, abgesehen von der Wägung der Substanz, kaum mehr Zeit, Geschick und Uebung als eine Schmelz- oder Siedepunktsbestimmung. Auch die Berechnung der Versuchsergebnisse ist sehr einfach, da die sonst

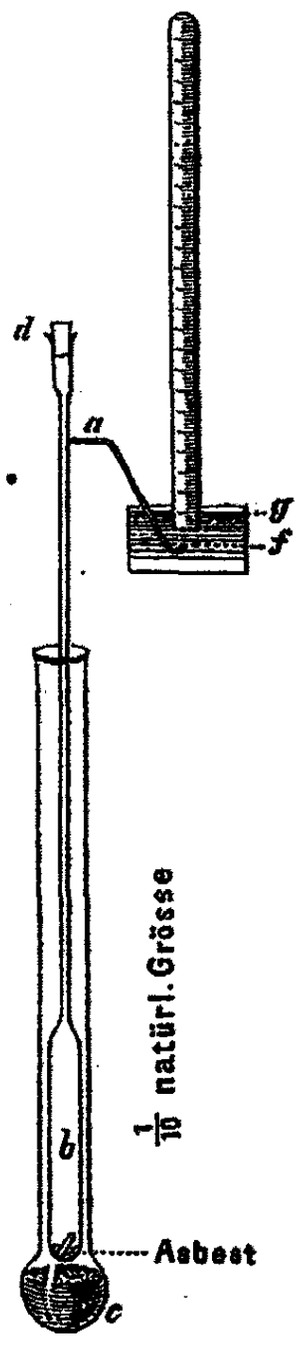
---

[1]) V. Meyer, diese Berichte XI, 1868.

[2]) Ebendaselbst IX, 1216; X, 2068.

bei Dichtebestimmungen in Betracht kommenden Faktoren, wie Ausdehnungscoëfficient des Glases, des Quecksilbers, spec. Gew. der Sperrflüssigkeit etc., nicht vorkommen. Da das Princip des Verfahrens, welches demjenigen ähnlich ist, auf welchem Bunsen's Vorlesungsversuch zur Elektrolyse der Salzsäure, sowie die Dumas-Dulong'schen Andeutungen über Dampfdichtebestimmung (Compt. rend. 78, 536) beruhen, bereits in der eingangs citirten, vorläufigen Notiz des Einen von uns besprochen worden ist, so gehen wir sogleich zur Mittheilung der Einzelheiten über.

Fig. 1.

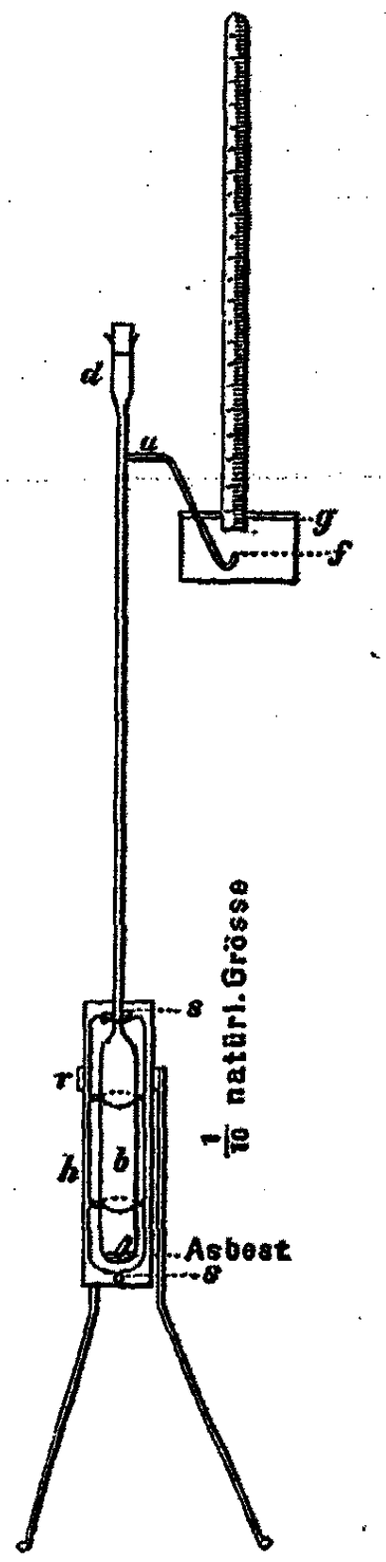


Der benutzte Apparat unterscheidet sich von dem in der vorläufigen Notiz beschriebenen nur dadurch, dass das Gasentbindungsrohr *a* (Fig. 1), welches früher ziemlich beträchtliche Dimensionen hatte, so klein wie möglich gewählt ist. Sein Durchmesser beträgt einen, seine Länge 140 mm. Zu dieser Modification wurden wir veranlasst, nachdem wir gefunden hatten, dass die früher beobachtete Ungenauigkeit der Versuchsresultate bedingt war durch Unregelmässigkeiten in dem Druck- und Temperaturzustande der in dem Entbindungsrohr befindlichen Luftmasse. — Die Substanzmenge wird so gewählt, dass ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparates *b* einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäss von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 6 mm lichter Weite angeschmolzen ist, das oben in eine Erweiterung, *d*, mündet. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr *a* angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäss in den Glaskolben *c* eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm fasst, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat. Es ist dies der früher von dem Einen von uns[1]) für Dampfdichtebestimmungen benutzte Erhitzungsmantel. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin. Diese Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein,

[1]) Diese Berichte X, 2068.

da beim Kochen unter Rückfluss ja auch Gemische constante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt. — Sobald Temperaturen über 310° angewandt werden sollen, bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Blei. Das Gefäss desselben ist aus einer weiten, eisernen Gasleitungsröhre *h* gefertigt (Fig. 2), die unten zugeschmiedet ist, und bildet einen Cylinder von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke. Um dasselbe ist ein eiserner Ring *r* geschmiedet, an welchem die 3 den Cylinder tragenden, schmiedeeisernen Füsse befestigt sind. Die Länge dieser letzteren ist so gewählt, dass sich der Boden des Cylinders in einer Höhe von etwa 320 mm befindet. Die Füsse haben einen Durchmesser von ca. 12 mm. Dies Bleibad erhitzt man mit einem oder zwei 15-Brennern auf eine unbestimmte, aber für die Vergasung der Substanz genügend hohe Temperatur. Ob eine solche erreicht sei, prüft man in der Weise, dass man eine sehr kleine Probe der Substanz in einem dünnwandigen Reagensröhrchen oben in das Bleibad taucht, und zusieht, ob dieselbe rasch und lebhaft kocht. Hierbei erkennt man zugleich, ob die angewandte Temperatur keine Zersetzung der Substanz zur Folge hat. — Man beginnt damit, das Glasgefäss *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel oder das Bleibad einzuführen. Auf den Boden des Gefässes *b* hat man etwas ausgeglühten Asbest gebracht. Arbeitet man im Bleibade, so ist das Gefäss mit einem aus starken Draht gebogenen Schutzapparat *s* (Fig. 2) umgeben, welcher verhindert, dass dasselbe mit den eisernen Wänden des Bades in Berührung kommt. — Das Entbindungsrohr *a* lässt man in einer Wanne unter Wasser münden. Die obere Oeffnung des Glasapparates, *d*, wird mit einem Kautschuckstopfen verschlossen. Sobald die Temperatur constant geworden, und also aus der Mündung der Entbindungsröhre keine Luftblasen mehr entweichen, lüftet man den Kautschuckstopfen, wirft die in einem Fläschchen oder offenen Eimerchen abgewogene

Fig. 2.



Substanzprobe bei *d* in das Glasgefäss und verschliesst; die Oeffnung wieder mit dem Kautschuckpfropfen; hierbei treten 1 oder 2 Luftblasen, der Grösse des Kautschuckstopfens entsprechend, aus, welche man in die Atmosphäre entweichen lässt. Darauf stülpt man sogleich eine, bereits in der Wanne parat stehende, mit Wasser gefüllte, graduirte Röhre, wie sie für Stickstoffbedingungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strom eine, ihrem Dampfvolumen entsprechende Luftmenge in die Messröhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, entfernt man den Stopfen, stellt die Messröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Rohres gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab, notirt Barometerstand und Temperatur des Wassers im Cylinder, und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte, die sich aus der einfachen Formel ergiebt:

$$D = \frac{S \,.\, 760\,(1 + 0.003665\,t)}{(B - w)\,V \,.\, 0.001293}$$

oder nach Zusammenziehung der Constanten:

$$D = \frac{S\,(1 + 0.003665\,t) \,.\, 587780}{(B - w)\,V}\,.$$

Der Logarithmus der Constanten 587780 beträgt 5.76921. — In dieser Formel[1]) bedeutet:

S das Gewicht der Substanz,
t die Temperatur des Zimmers, resp. des Wassers im Cylinder,
B den auf 0^0 reducirten Barometerstand,
w die Tension des Wasserdampfs bei der Temperatur t^0,
V das gemessene Luftvolumen.

Der Apparat wird zweckmässig auf den Fussboden des Zimmers gestellt; seine Dimensionen sind derartig, dass man dann die Glas-

---

[1]) Diese Formel ist folgendermaassen abgeleitet: Nach der bekannten, allgemein gültigen Formel ist die Dampfdichte:

$$D = \frac{S \,.\, 760\,(1 + 0.00366\,T)}{P \,.\, \mathfrak{V} \,.\, 0.001293}\,,$$

wenn S die Substanz, P den Druck des Dampfes, T die (unbekannte) Dampftemperatur und $\mathfrak{V}$ das (gleichfalls unbekannte) wirkliche Dampfvolumen bei der Temperatur T und dem Drucke P bedeuten. Nun ist offenbar:

$$P = B + \frac{s}{q}\,,$$

wenn B den Barometerstand, s die kleine Wassersäule *gf* (siehe Figur I und II) und q das spec. Gew. des Quecksilbers ausdrückt; ferner ist $\mathfrak{V}$ gleich dem über Wasser in der Messröhre abgelesenen Luftvolumen V, wenn dies auf die Temperatur T und den Druck $B + \frac{s}{q}$ gebracht wäre, d. h. es ist:

$$\mathfrak{V} = \frac{V\,(B - w)\,(1 + 0.00366\,T)}{\left(B + \frac{s}{q}\right)(1 + 0.00366\,t)}\,,$$

wenn w die Tension des Wasserdampfs bei t^0 bedeutet.

wanne und die graduirte Röhre bequem auf einen Tisch von mittlerer Höhe stellen kann.

Handelt es sich um die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, auf welche der Sauerstoff der Luft einwirkt, so wird das Gefäss *b* vor dem Versuche, anstatt mit Luft mit trockenem Stickstoff gefüllt, welchen man mittelst einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefässes *b* reicht, von *d* aus bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet. Das Stickgas bereiteten wir nach dem Gibbs-Böttger'schen[1]) Verfahren durch Kochen einer Lösung von 1 Th. Kaliumbichromat, 1 Th. Ammoniumnitrat, 1 Th. käufl. Natriumnitrit und 3 Th. Wasser, fanden es aber zweckmässig, das Gas vor dem Gebrauche durch Leiten über eine Schicht glühenden Kupfers von jeder Spur Sauerstoff zu befreien.

Um die Allgemeinheit des Verfahrens zu prüfen, haben wir nach demselben eine Anzahl Substanzen aus den verschiedensten Körperklassen auf ihre Dampfdichte geprüft und theilen die Ergebnisse im folgenden mit:

A. Versuche im Dampfe siedender Flüssigkeiten.

1) Chloroform [im Wasserdampf]

$S = 0.1008 \quad t = 16.5^0 \quad B = 707.5\,mm \quad V = 22\,ccm$

	Berechnet für $CHCl_3$	Gefunden
Dichte:	4.13	4.13.

2) Schwefelkohlenstoff [im Wasserdampf]

$S = 0.0495 \quad t = 16.5^0 \quad B = 717.8\,mm \quad V = 16.4\,ccm$

	Berechnet für CS_2	Gefunden
Dichte:	2.62	2.68.

3) Wasser[2]) [im Xyloldampf]

$S = 0.0102 \quad t = 16.1^0 \quad B = 723.3\,mm \quad V = 14.6\,ccm$

	Berechnet für H_2O	Gefunden
Dichte:	0.62	0.61.

Setzt man diese Werthe von $\mathfrak{B}$ und P in den Werth von D ein, so ergiebt sich:

$$D = \frac{S \cdot 760\,(1 + 0.00366\,T)\left(B + \frac{s}{q}\right)(1 + 0.00366\,t)}{V\,(B - w)\,(1 + 0.00366\,T)\left(B + \frac{s}{q}\right)0.001298},$$

d. h.

$$D = \frac{S \cdot 760\,(1 + 0.00366\,t)}{V\,(B - w)\,0.001298}.$$

[1]) Jahresb. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M., 1876/77, 24.

[2]) Wir waren begierig, zu sehn, ob sich auch die Dichte des Wasserdampfes nach unserem Verfahren werde ermitteln lassen; denn eigentlich setzt dasselbe voraus, dass der Dampf der Substanz schwerer als Luft sei, damit derselbe sich möglichst wenig mit der darüber stehenden Luft mische; Wasser aber ist die einzige existirende flüchtige Flüssigkeit, deren Dampf leichter ist, als Luft. Es wäre daher möglich gewesen, dass das Verfahren beim Wasserdampf versagt hätte. Wie obige 3 Bestimmungen zeigen, wurden aber selbst unter diesen, besonders ungünstigen Verhältnissen richtige Zahlen erhalten.

4) Wasser [im Xyloldampf]

S = 0.0130 t = 15.4° B = 723.8 mm V = 17.8 ccm

	Berechnet für H_2O	Gefunden
Dichte:	0.62	0.64.

5) Wasser [im Xyloldampf]

S = 0.0110 t = 16.0° B = 724.3 mm V = 15.2 ccm

	Berechnet für H_2O	Gefunden
Dichte:	0.62	0.63.

6) Brombenzol [im Anilindampf]

S = 0.0975 t = 15° B = 718.8 mm V = 15.8 ccm

	Berechnet für C_6H_5Br	Gefunden
Dichte:	5.43	5.42.

7) Xylol [im Anilindampf]

S = 0.0715 t = 16° B = 723.8 mm V = 16.5 ccm

	Berechnet für C_8H_{10}	Gefunden
Dichte:	3.66	3.79.

8) Phenol [im Aethylbenzoatdampf]

S = 0.0692 t = 17° B = 718.3 mm V = 18.2 ccm

	Berechnet für C_6H_5OH	Gefunden
Dichte:	3.25	3.38.

9) Anilin [im Amylbenzoatdampf]

S = 0.0805 t = 15.5° B = 722.3 mm V = 21.3 ccm

	Berechnet für $C_6H_5NH_2$	Gefunden
Dichte:	3.21	3.31.

10) Jod [im Amylbenzoatdampf]

S = 0.1157 t = 16.1° B = 722.3 mm V = 11.6 ccm

	Berechnet für J_2	Gefunden
Dichte:	8.78	8.75.

11) Jod [im Amylbenzoatdampf]

S = 0.1105 t = 16° B = 714.8 mm V = 11.1 ccm

	Berechnet für J_2	Gefunden
Dichte:	8.78	8.83.

12) Naphtalin [im Amylbenzoatdampf]

S = 0.0685 t = 15° B = 723.8 mm V = 13.2 ccm

	Berechnet für $C_{10}H_8$	Gefunden
Dichte:	4.43	4.52.

13) Benzoësäure [im Diphenylamindampf]

S = 0.0855 t = 16° B = 717.8 mm V = 17.8 ccm

	Berechnet für C_6H_5COOH	Gefunden
Dichte:	4.22	4.24.

B. Versuche im Bleibade bei unbekannter Temperatur.

14) Diphenylamin

S = 0.0905 t = 17° B = 714.8 mm V = 13.6 ccm

	Berechnet für $(C_6H_5)_2NH$	Gefunden
Dichte:	5.84	5.92.

15) Diphenylamin

S = 0.0990 t = 18° B = 714.8mm V = 14.9ccm

	Berechnet für $(C_6H_5)_2NH$	Gefunden
Dichte:	5.84	5.94.

16) Quecksilber[1])

Der Apparat war mit Stickstoff gefüllt, um Oxydation des Quecksilberdampfes zu vermeiden.

S = 0.0905 t = 16° B = 715.8mm V = 11.5ccm

	Berechnet für Hg	Gefunden
Dichte:	6.91	6.97

17) Anthracen

S = 0.0530 t = 17.2° B = 720.8mm V = 7.8ccm

	Berechnet für $C_{14}H_{10}$	Gefunden
Dichte:	6.15	6.01

18) Anthrachinon

S = 0.0730 t = 18° B = 720.8mm V = 9.2ccm

	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$	Gefunden
Dichte:	7.19	7.05.

19) Chrysen

S = 0.1125 t = 15° B = 716.8mm V = 12.2ccm

	Berechnet für $C_{18}H_{12}$	Gefunden
Dichte:	7.89	8.12.

20) Schwefel

Der Apparat war mit Stickstoff gefüllt.

S = 0.1030 t = 16° B = 713.8mm V = 13.9ccm

	Berechnet für S_6	Gefunden
Dichte:	6.63	6.58.

21) Perchlordiphenyl

Dieser von Merz entdeckte Chlorkohlenstoff siedet bedeutend höher als Schwefel und sein Gas ist etwas subtiler Natur. Wood'sches Metall wirkt unter Verkohlung darauf ein, und erhitzte Luft zersetzt es unter Chlorentwickelung. In dem mit Stickstoff gefüllten Apparate liess sich indess die Dampfdichte ohne alle Schwierigkeit bestimmen. (Einige Dampfdichtebestimmungen des Perchlordiphenyls wurden schon vor circa ¾ Jahren in dem noch nicht verbesserten, in der vorläufigen Notiz beschriebenen Apparate durch Hrn. W. Knecht im hiesigen Laboratorium ausgeführt.)

[1]) Das für den Versuch dienende Quecksilber bereiteten wir durch trockene Destillation von umkrystallisirtem salpetersaurem Quecksilberoxydul und wiederholte Destillation des Destillates, nachdem wir gefunden hatten, dass die Verunreinigungen des käuflichen Quecksilbers sich selbst durch mehrmalige Destillation nicht entfernen liessen.

Wir erhielten folgende Resultate:

$S = 0.2270$ $t = 15.6^0$ $B = 716.3$ mm $V = 11.5$ ccm

	Berechnet für $C_{12}Cl_{10}$	Gefunden
Dichte:	17.24	17.43.

Wir beabsichtigen diese Untersuchungen noch fortzusetzen und die Dampfdichte anderer schwerflüchtiger und Metalle angreifender Körper, wie Indiumchlorid etc. zu bestimmen; ferner gedenken wir das Gefäss *b* auch aus Porzellan anfertigen zu lassen, um bei der Ausdehnung der Versuche nicht durch die Erweichungstemperatur des Glases beschränkt zu werden.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Apparate können durch Hrn. Glasbläser Cramer in Zürich bezogen werden.

Zürich, December 1878.

---

594. S. Gabriel: Substituirte Phtalanile.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXIII.]

Dem von Laurent und Gerhardt entdeckten Phtalanil (Phenylphtalimid) entsprechende Körper werden mit Leichtigkeit erhalten, wenn man Phtalsäureanhydrid statt mit Anilin mit substituirten Anilinen zusammenschmilzt; derartige Verbindungen sind in letzter Zeit aus Amidophenol [1]), aus Toluylen- und Phenylendiaminen [2]) und aus Toluidin [3]) bereitet worden.

Im Folgenden findet sich die Beschreibung von einigen substituirten Phtalanilen, welche in dem direct an Stickstoff gebundenen Phenylreste ein Atom Chlor, Brom, Jod oder die Nitro- resp. Carboxylgruppe enthalten. Zur Herstellung dieser Körper wurde ein Gemisch der betreffenden Componenten so lange im Schmelzen erhalten, als Wasser entwich, das zurückbleibende Reactionsprodukt nach dem Erkalten gepulvert, zur Entfernung des stets im Ueberschuss angewandten Phtalsäureanhydrides mit kochendem Wasser ausgezogen, und das Ungelöste aus dem angegebenen Lösungsmittel umkrystallisirt.

(para) Chlorphenylphtalimid, $C_6H_4Cl.N:(CO)_2:C_6H_4$, aus 4 Thl. Chloranilin vom Schmelzp. 64° und 9 Thl. Phtalsäureanhydrid. Die neue Verbindung schiesst aus siedendem Alkohol in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln an, welche bei 194—195° (uncorr.) schmelzen, sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger in heissem Aether lösen.

Die Analyse ergab:

14.09 pCt. Cl, ber. 13.79 pCt.

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte IX, 1527.
[2]) Ders., X, 1125 und Biedermann, X, 1160.
[3]) Michael, ebend. X, 579.

(para) Bromphenylphtalimid, $C_6H_4Br.N:(CO)_2:C_6H_4$, aus 1 Th. Bromanilin vom Schmelzp. 65° und 2 Thl. Phtalsäureanhydrid, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, flachen Nadeln und Schuppen, welche leicht in Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger gut in Aether löslich sind und bei 203—204° (uncorr.) schmelzen.

Die Substanz enthielt:

26.27 pCt. Br; ber. 26.49 pCt.

(para) Jodphenylphtalimid, $C_6H_4I.N:(CO)_2:C_6H_4$, entsteht aus 3 Thl. Jodanilin vom Schmelzp. 60° und 2 Thl. Phtalsäureanhydrid, krystallisirt aus Eisessig in glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 227—228°, welche leicht in Benzol, weniger in Alkohol oder Aether löslich sind.

Der Jodgehalt der Verbindung betrug:

36.25 pCt.; ber. 36.39 pCt.

(meta) Nitrophenylphtalimid, $C_6H_4(NO)_2.N:(CO)_2:C_6H_4$, aus 1 Th. Nitranilin (Schmelzp. 110°) und 2 Thl. Phtalsäureanhydrid, wird aus siedendem Eisessig in farblosen, langen, bei 242—243° (uncorr.) schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich in heissem Alkohol, Aether und Benzol nur wenig lösen.

Nach der Analyse enthielt der Körper:

	Gefunden	Berechnet
C	63.16	62.69
H	3.21	3.21.

(ortho) Phtalimidobenzoësäure, $HOOC.C_6H_4.N:(CO)_2.C_6H_4$, wird aus 1 Th. Phtalsäureanhydrid und 0.75 Th. Anthranilsäure erhalten; das Reactionsprodukt löst sich in viel kochenden Wassers auf und scheidet beim Erkalten die neue Säure in gelblichen, breiten Prismen ab, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle fast farblos werden, unter zuvorigem Erweichen bei 217° (uncorr.) schmelzen und sich leicht in Eisessig, Benzol und Aether lösen lassen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	67.90	67.42
H	3.60	3.37.

Das phtalimidobenzoësaure Silber wurde aus dem Ammoniumsalz als weisse, pulverige Fällung erhalten, welche bei 80° getrocknet, enthielt:

28.80 pCt. Ag; ber. 28.88 pCt.

Beim vorsichtigen Calciniren des Silbersalzes erhielt man unter Verkohlung eines Theiles der Substanz ein Sublimat von farblosen, langen Nadeln, welche in Aussehen und Schmelzpunkt (203°) mit Phtalanil übereinstimmten.

(meta) Phtalimidobenzoësäure,

aus 1 Th. Phtalsäureanhydrid und 0.75 Th. Amidobenzoësäure (Schmelzpunkt 173°) erhalten, scheidet sich beim Erkalten der siedenden, alkoholischen Lösung in Gestalt kugliger Krystallaggregate oder haarfeiner Nadeln aus, welche bei 275.5—276° (uncorr.) schmelzen und in heissem Eisessig, weniger in Benzol und Aether löslich sind. Das Silbersalz dieser Säure schiesst aus heisser Lösung in radialfaserigen Krystallkugeln an und enthielt an Silber:

28.50 und 28.78 pCt.; ber. 28.88 pCt.

Endlich sei einer Verbindung Erwähnung gethan, welche man analog den vorhergehenden aus gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid und Dibrombenzidin [1]) gewinnt. Sie ist nur wenig resp. kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol und wurde daher zunächst aus siedendem Nitrobenzol dann aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei sie sich als eine feinkrystallinische Fällung abschied, welche bei 300—301° (uncorr.) schmolz.

Der Bromgehalt des Körpers betrug:

26.55 pCt.; ber. 26.58 pCt.,

es liegt also

(meta) Diphtalimidodibromdiphenyl,

$[C_6 H_4 : (CO)_2 : N]_2 : [C_6 H_3 Br]_2$,

vor.

Auch aus Benzidin und Phtalsäureanhydrid konnte ein gelber, schuppiger, sehr schwer löslicher und sehr hoch schmelzender Körper, offenbar Diphtalimidodiphenyl, erhalten werden.

---

595. Josef Bendix: Ueber einige Abkömmlinge des Orthonitrophenols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXIV.]

Die Einführung von Hydroxylgruppen in das Molekül eines aromatischen Sulfoharnstoffes hat bis jetzt noch nicht gelingen wollen. Es sind in dieser Richtung Versuche von Dünner [2]) angestellt worden, welcher in der Erwartung eines zweifach hydroxylirten Diphenylsulfoharnstoffs, nach dem bekannten Hofmann'schen Verfahren, Schwefelkohlenstoff auf Orthoamidophenol einwirken liess. Die Reaction verlief jedoch nicht in dem erwünschten Sinne; statt des erhofften, hydroxylirten Diphenylsulfoharnstoffs entstand ein Körper von der Zusammensetzung $C_7 H_5 NSO$, welchen Dünner als ein polymeres Oxyphenylsenföl ansprach, obgleich ihm der charakteristische

[1]) S. Gabriel, diese Berichte IX, 1407.
[2]) Diese Berichte IX, 465.

scharfe Geruch der Senföle und die Fähigkeit Ammoniak zu fixiren fehlt. Ich suchte daher den Oxysulfoharnstoff auf einem anderen, ebenfalls von Hofmann[1]) schon im Jahre 1849 angegebenen Wege zu erhalten, nämlich durch Umlagerung im Molekül des sulfocyansauren Amidophenols.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich salzsaures Orthoamidophenol mit etwa dem gleichen Gewichte Schwefelcyankalium und soviel Wasser, als nöthig ist, die Substanzen in der Wärme zu lösen, über einer ganz kleinen Flamme unter stetem Umrühren so lange, bis die Masse unter Abscheidung eines gelblichen Körpers eine dickliche Consistenz annahm. Beim nachherigen Auskochen mit Wasser geht der gebildete Harnstoff in Lösung, um sich beim Erkalten in schönen, weissen Krystallen auszuscheiden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein sind. Durch die Analyse wurden dieselben als der Formel

$$C_6H_4(OH)\left.\begin{matrix}HN\\H_2N\end{matrix}\right\}CS$$

entsprechend zusammengesetzt erkannt.

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	49.9
H	4.76	4.96
S	19.04	19.11.

Die Reaction war mithin anders verlaufen als die von Hofmann[2]) beobachtete Umlagerung des sulfocyansauren Aniline erwarten liess, wonach statt des Oxyphenylsulfoharnstoffes der Dioxydiphenylsulfoharnstoff hätte entstehen sollen.

Der Oxyphenylsulfoharnstoff ist in Alkalien löslich und wird aus einer solchen Lösung durch Säuren in unveränderter Form wieder abgeschieden. Kaltes Wasser löst ihn fast gar nicht auf, heisses hingegen ziemlich leicht, während Alkohol und besonders Aether grössere Quantitäten aufzunehmen vermögen. Uebergiesst man die gepulverten Krystalle des Sulfoharnstoffs mit conc. Salzsäure, so bildet sich nach wenigen Minuten, besonders beim Reiben, ein salzsaures Salz desselben, indem sich die körnigen Krystalle des Sulfoharnstoffs in eine lockere Masse feiner, verfilzter Nadeln verwandeln. Die wässrige Lösung dieses Salzes lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein gelbes Platinsalz fallen, von der Formel

$$2\left[C_6H_4\left.\begin{matrix}(OH)HN\\H_2N\end{matrix}\right\}CS\,.\,HCl\right]2\,PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.02	25.60.

Der Oxyphenylsulfoharnstoff schmilzt bei 161° unter Zersetzung.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1849 LXX p. 142.
[2]) a. a. O.

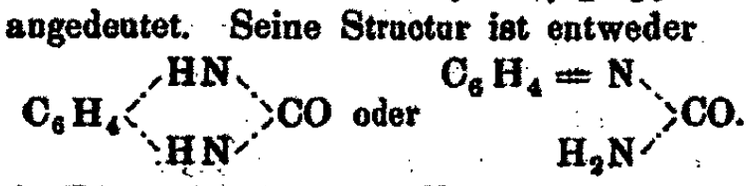
Bei der Darstellung des Sulfoharnstoffs muss man sich jedoch hüten, die Temperatur zu hoch steigen zu lassen, indem sich dann leicht harzige, dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte bilden, und sich gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff entwickeln. Nach einiger Zeit ist der Sulfoharnstoff gänzlich verschwunden, und statt dessen zieht heisses Wasser aus dem Rückstande einen in langen, biegsamen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper aus. Dieser schmilzt bei 193° und erweist sich schon durch seine Eigenschaften als identisch mit dem von Dünner erhaltenen, sogenannten Oxyphenylsenföl. Zum Ueberfluss wird die Zusammensetzung noch durch folgende analytische Zahlen bestätigt:

	Berechnet	Gefunden
C	55.6 pCt.	55.51
H	3.31 -	3.49
S	21.18 -	21.03.

Im Besitze des Oxyphenylsulfoharnstoffs glaubte ich durch Entschwefeln leicht zu dem entsprechenden Harnstoff $\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)HN\\H_2N\end{matrix}\right\}CO$ gelangen zu können. In der That wird der Körper durch die bekannten Mittel leicht entschwefelt, wobei er jedoch eine weitergehende Zersetzung erleidet. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung mit gefälltem Quecksilberoxyd, bis ein Tropfen der filtrirten Flüssigkeit beim Erwärmen mit Bleinitrat und Alkali sich nicht mehr schwärzt, entsteht eine ganz neue Substanz, welche beim Abdampfen des Alkohols in grossen, weissen Tafeln erhalten wird und sich frei von Schwefel erweist. Dieser neue Körper schmilzt bei 129—130° und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether bei weitem leichter auf als der Sulfoharnstoff. Wie jener giebt er in salzsaurer Lösung ein schönes, gelbes Platinsalz. Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung führte zu der Formel $C_7H_6N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	62.68 pCt.	62.62
H	4.48 -	4.68.

Es sind mithin aus dem Molekül des vielleicht im ersten Augenblicke der Entschwefelung gebildeten Oxyphenylharnstoffes die Elemente des Wassers ausgetreten. Da der Körper in kalter Natronlauge nicht mehr löslich, beim Erwärmen aber sich damit unter Bräunung zersetzt, ist das Fehlen der Hydroxylgruppe schon in dieser Eigenschaft angedeutet. Seine Structur ist entweder



Es ist ein Phenylenharnstoff.

Ebensowenig gelang es mir bis jetzt durch Entschwefelung bei Gegenwart von Ammoniak ein Guanidin zu erhalten. Auch hier bil-

dete sich dieser Phenylenharnstoff, doch sind meine Untersuchungen über diesen Gegenstand noch nicht abgeschlossen. Ich beabsichtige diese Untersuchungen weiter fortzuführen und sie auch auf die Para- und womöglich die Metaverbindung des Amidophenols auszudehnen. Binnen Kurzem, so hoffe ich, werde ich der Gesellschaft weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorlegen können.

---

596. M. Dennstedt: Ueber Orthothioameisensäurebenzyläther.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat CCCLXXXV.]

Analog der Darstellung des Orthoameisensäureäthyläthers von Kay und Williamson, welche Natriumalkoholat auf Chloroform einwirken liessen und im Anschluss an die Darstellung des Orthothioameisensäurephenyläthers von S. Gabriel[1]) wurde eine wässrige Lösung von Natriumbenzylmercaptid mit der molekularen Menge Chloroform am Rückflusskühler erhitzt. Schon nach kurzer Zeit sammelte sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurden wohl ausgebildete, weisse Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 98° zeigten, und in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol leicht und in kaltem Alkohol schwerer löslich waren.

Die Analysen liessen den Körper als Orthothioameisensäurebenzyläther $C_{22}H_{22}S_3 = CH(C_7H_7S)_3$ erkennen.

	Theorie		Versuch	
C_{22}	264	69.11	68.96	—
H_{22}	22	5.76	5.79	—
S_3	96	25.13	—	25.39.
	382	100.00.		

Der Aether wird durch rauchende Salzsäure erst beim Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr in Benzylmercaptan und Ameisensäure zerlegt:

$$CH(C_7H_7S)_3 + 2H_2O = CH_2O_2 + 3C_7H_7(SH).$$

Versetzt man eine Lösung des Aethers in heissem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen rothen, pulvrigen Niederschlag, welcher vielleicht die Zusammensetzung $CH(C_7H_7S)_3 + 3PtCl_4$ besitzt. Ein solches Doppelsalz würde 42.29 pCt. Platin enthalten; gefunden wurden 42.2 und 42.28 pCt. Indessen müssten noch Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie Schwefelbestimmungen ausgeführt werden, um diese Formel festzustellen.

---

[1]) Diese Berichte X, 185.

Die heisse, alkoholische Lösung des Aethers mit ungefähr dem gleichen Gewicht Silbernitrats versetzt, liefert einen gelben, flockigen Niederschlag. Filtrirt man denselben ab und fügt zu dem Filtrat nach dem Erkalten einen Ueberschuss von Silbernitrat, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Die Analysen ergaben, dass diese Niederschläge keine Doppelverbindungen des Aethers mit Silbernitrat waren; vielmehr erhielt man zunächst das Silbersalz des Benzylmercaptans und dann bei weiterem Zusatz von Silbernitrat Doppelsalze desselben mit Silbernitrat, deren Zusammensetzung je nach den Mengenverhältnissen der angewendeten Substanzen variirte.

Es ergaben sich nach den Analysen:

1) C_7H_7SAg, nach der Theorie enthaltend 46.75 pCt. Ag, gefunden 46.71 pCt.

2) $2C_7H_7SAg + 3AgNO_3$ enthaltend nach der Theorie 55.55 pCt. Ag, gefunden 55.38 pCt.

3) $4C_7H_7SAg + 3AgNO_3$.

	Theorie		Versuch I	II	III	IV	V
C_{28}	336	23.43	23.45	23.65	—	—	—
H_{28}	28	1.95	2.30	2.13	—	—	—
S_4	128	8.92	—	—	8.71	9.12	—
Ag_7	756	52.73	—	—	—	—	52.84
N_3	42	2.92	—	—	—	—	—
O_9	144	10.03	—	—	—	—	—
	1434	99.98.					

In der That verhält sich auch die alkoholische Lösung des Benzylsulfhydrats ganz ähnlich wie die des Ameisensäureäthers. Es fällt zunächst das gelbe, einfache Silbersalz des Mercaptans; bei weiterem Zusatz erhält man die weissen, krystallinischen Doppelsalze.

Nach der Analyse eines auf diese Weise dargestellten Salzes ergab sich die unter 2) angeführte Zusammensetzung:

	Theorie	Gefunden
Ag	55.55 pCt.	55.16 pCt.
S	6.56	6.41

Alle diese Doppelsalze zersetzen sich schon durch Kochen mit Wasser in Silberbenzylmercaptid und Silbernitrat.

597. Giuseppe Magatti: Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylsenföl.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXVI.]

Leitet man Schwefelsäureanhydriddämpfe über Phenylsenföl, so scheidet sich unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von schwefliger Säure eine gelbliche, krystallinische Substanz aus, welche durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden kann.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führt zu Werthen, welche der Formel:

$$C_7 H_5 N S_2 O_3$$

entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie		Gefunden I.	II.	III.
C_7	84	39.06	38.78	—	—
H_5	5	2.32	2.98	—	—
N	14	6.51	—	6.93	—
S_2	64	29.76	—	—	30.34
O_3	48	22.35	—	—	— .
	215	100.00.			

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, löst sich dagegen mit Leichtigkeit in siedendem Benzol, Chloroform und Nitrobenzol.

Die aus Benzol erhaltenen, wohlausgebildeten Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 180—183°.

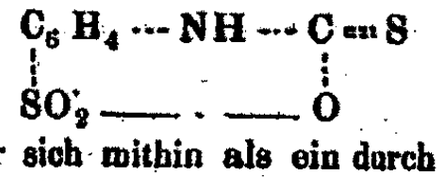
Um die Constitution des Körpers aufzuklären, wurde derselbe mit Wasser unter Druck auf 100° erhitzt.

Auf diese Weise erhält man: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und eine Säure, welche sich sowohl nach den Eigenschaften als auch durch die Analyse als Sulfanilsäure erwies.

Bei der Schwefelbestimmung in dieser Säure wurde erhalten:

	Theorie	Versuch
S	18.49	18.57.

Zieht man nun noch in Erwägung, dass das neue Produkt weder in Säuren noch in Alkalien löslich ist, und dass es sich durch Behandlung mit Alkalien leicht entschwefeln lässt, so wird es wahrscheinlich, dass dem Körper folgende Constitution



zukommt, und dass er sich mithin als ein durch Wasserabspaltung im Molekül entstandenes Anhydrid einer Phenylensulfonsulfocarbaminsäure auffassen lässt.

Ich werde nun versuchen, den Körper im Sinne dieser Auffassung auf anderen Wegen darzustellen, sowie auch die beschriebene Reaction auf andere Senföle anzuwenden, und behalte mir vor, über die Ergebnisse meiner Versuche der Gesellschaft später Mittheilung zu machen.

---

598. O. Doebner u. W. Stackmann: Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole.

(Fortsetzung.)

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXVII.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn O. Doebner.)

Die Untersuchung über die Bildung von Oxyketonen durch Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole bei Gegenwart von Chlorzink, als deren erstes Resultat die Synthese des Benzoylphenols $C_6H_5CO . C_6H_4OH$ vor einiger Zeit[1]) mitgetheilt wurde, hat in ihrer Fortsetzung in willkommener Weise die allgemeinere Gültigkeit dieser Reaction bestätigt. Es hat sich gezeigt, dass sich die Benzoylgruppe auch in andere, besonders auch mehratomige Phenole mit Leichtigkeit einführen lässt, und nach im Gange befindlichen Versuchen scheinen auch Fettsäurechloride, wie Acetylchlorid, der gleichen Reaction sich zu unterwerfen, so dass diese Methode der Synthese einen erheblichen Umfang gewinnen dürfte.

Es seien zunächst im Anschluss an die früheren Mittheilungen noch einige Versuche erwähnt, welche sich auf die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Phenol beziehen, wobei, wie früher mitgetheilt, in erster Phase Benzophenolbenzoat $C_6H_5CO . C_6H_4O . COC_6H_5$ entsteht, welches beim Verseifen Benzophenol $C_6H_5CO . C_6H_4OH$ liefert. (Es sei bemerkt, dass zur Unterscheidung von dem isomeren Benzoyläther die Bezeichnung Benzophenol statt Benzoylphenol zweckmässig erscheint, und dass diese Nomenclatur auch auf die analogen, von andern Phenolen abstammenden Oxyketone angewandt werden wird.)

Der Versuch schien nicht ohne Interesse zu sein, zu prüfen, ob sich auch in andere Aether des Phenols z. B. den Acetyläther die Benzoylgruppe ebenso wie in den Benzoyläther einführen liesse; es war in diesem Fall die Bildung des Benzophenolacetats zu erwarten. Es ergab sich indess, dass die Reaction anders verläuft. Phenolacetat $C_6H_5O.COCH_3$ wird an sich durch Benzoylchlorid nicht afficirt; bei Gegenwart von Chlorzink dagegen erfolgt eine heftige Einwirkung und zwar findet unter Abspaltung von Chloracetyl ein directer Um-

---

[1]) Diese Berichte IX, 1918; X, 1968.

tausch der Acetylgruppe gegen die Benzoylgruppe statt; es bildet sich quantitativ Phenolbenzoat $C_6H_5O.COC_6H_5$ (Schmpkt. 69—70°).

Es sei ferner zur Charakteristik des Benzophenols noch sein Verhalten beim Erhitzen mit Zinkstaub erwähnt. Benzophenol wurde mit Zinkstaub gemischt in einer Verbrennungsröhre erhitzt und das Destillationsprodukt gesammelt. Der grösste Theil des Produkts siedete bei 260° und erwies sich als Diphenylmethan. In geringer Menge hatten sich nebenbei Benzol, sowie andere Produkte gebildet.

Aus theoretischen Gründen lag die Vermuthung nahe, dass sich bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Phenol neben dem ausführlich beschriebenen Benzophenol (Schmpkt. 134°) möglicherweise ein isomerer Körper bilden könne, ähnlich wie die Wechselwirkung des Chloroforms mit Phenol zwei isomere Aldehyde erzeugt. Indessen haben die unter dieser Voraussetzung im grösseren Maassstabe wiederholten Versuche keinen isomeren Körper erkennen lassen.

II. Oxyketone durch Einwirkung des Benzoylchlorids auf Resorcin.

Die Einführung der Benzoylgruppe in den Kern des Resorcins geht mit derselben Leichtigkeit und unter denselben Bedingungen von statten wie beim Phenol. Und zwar entstehen hier neben einander zwei verschiedene, wohl definirte Oxyketone: Benzoresorcin

$$C_6H_5CO.C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

und Dibenzoresorcin

$$\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\Big\rangle C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Die Methode, welche zur Gewinnung dieser Oxyketone führt, ist im wesentlichen der beim Phenol angewandten genau entsprechend. Auch hier bildet der Benzoyläther des Resorcins den Ausgangspunkt; derselbe wird mit Benzoylchlorid und Chlorzink behandelt. Hierbei bilden sich durch Eintritt weiterer Benzoylgruppen die Benzoyläther der neuen Oxyketone, entsprechend folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4(OC_7H_5O)_2 + C_6H_5COCl = C_6H_5CO.C_6H_3(OC_7H_5O)_2 + HCl,$$

$$C_6H_4(OC_7H_5O)_2 + 2C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_2:C_6H_2(OC_7H_5O)_2 + 2HCl.$$

Das Produkt wurde direct verseift und aus der alkalischen Lösung die Oxyketone durch Kohlensäure gefällt, während die Benzoësäure in Lösung bleibt.

Der Dibenzoyläther des Resorcins $C_6H_4(OC_7H_5O)_2$, welcher von Malin[1]) zuerst beschrieben wurde, wurde in gewöhnlicher Weise

[1]) Malin, Ann. Chem. 138, 76.

durch gelindes Erhitzen von 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. Benzoylchlorid bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol, in welchem er in der Kälte schwer löslich ist, in atlasglänzenden Tafeln. Sein — von Malin nicht angegebener — Schmelzpunkt liegt bei 117°.

Wird das directe Produkt der Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Resorcin von neuem mit 2 Mol. Benzoylchlorid versetzt und trocknes gepulvertes Chlorzink zugesetzt, so beginnt beim gelinden Erwärmen eine neue Salzsäureentwicklung. Die Reaction muss zur Erlangung eines guten Resultats in der Weise geleitet werden, dass man das in einem mit Luftkühler versehenen Kolben befindliche Gemisch bei einer Temperatur von 100—120° mehrere Tage lang erhält, indem man, sobald die Salzsäureentwicklung nachlässt, von neuem Chlorzink in kleinen Mengen zusetzt. Bei höherer Temperatur finden tiefer greifende Zersetzungen statt. Nach Beendigung der Einwirkung wird das dunkelgefärbte, krystallinisch erstarrte Produkt mit Wasser ausgekocht, um das Chlorzink zu trennen, sodann durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verjagen des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und die alkalische Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Zuerst werden die Oxyketone gemengt mit erheblichen Mengen harzartiger Produkte gefällt; unterbricht man indess nach einiger Zeit das Einleiten der Kohlensäure, filtrirt ab und leitet in das Filtrat von Neuem Kohlensäure, so erhält man jetzt sofort eine ziemlich reine, krystallinische Fällung.

Das zuerst gefällte, mit Harz verunreinigte Produkt lässt sich am besten durch wiederholtes Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff reinigen, wobei das Harz ungelöst zurückbleibt, während ein krystallinisches Produkt in Lösung geht und nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs leicht rein erhalten werden kann, indem man es einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Man vereinigt zweckmässig das durch Schwefelkohlenstoff ausgezogene Produkt mit dem durch die Kohlensäure später gefällten, bedeutend reineren Theil. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lassen sich leicht zwei verschiedene Oxyketone isoliren, das in kaltem Alkohol leicht lösliche Benzoresorcin und das schwer lösliche Dibenzoresorcin.

Benzoresorcin $C_6H_5CO.C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Dieser Körper ist durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol charakterisirt; er befindet sich daher beim Umkrystallisiren des Rohprodukts in den Mutterlaugen. Man erhält ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol leicht rein. Die Analyse des Körpers gab die für Benzoresorcin $C_{13}H_{10}O_3$ passenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$			Gefunden		
C_{13}	156	72.89	pCt.	73.08	72.95	73.05
H_{10}	10	4.67	-	5.21	4.64	4.86
O_3	48	22.44	-	—	—	—
	214	100.00	pCt.			

Das Benzoresorcin ist unlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nadeln; leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Benzol. Es krystallisirt sehr gut, wenn man in seine heisse, alkoholische Lösung heisses Wasser eingiesst; man erhält es dann beim Erkalten in mehrere Centimeter langen, spiessähnlichen Blättern. Aus Benzol krystallisirt es leicht in derben, büschelförmig gruppirten Nadeln, welchen eine gelbliche Farbe eigenthümlich zu sein scheint. Das Benzoresorcin schmilzt bei 144°. Es löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe, wird durch Säuren wieder krystallinisch gefällt; auch in Ammoniak löst es sich auf. Eisenchlorid bewirkt in seiner alkoholischen Lösung eine schmutzig braunrothe Färbung.

Zur weiteren Charakterisirung wurde der Dibenzoyläther dargestellt, welcher im Rohprodukt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Resorcin enthalten ist. Der Dibenzoyläther des Benzoresorcins $C_6H_5CO.C_6H_3(OC_7H_5O)_2$, durch Erhitzen des Benzoresorcins mit Benzoylchlorid erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig löslich, krystallisirt aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol in grossen, farblosen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141°. In Alkalien in der Kälte unlöslich, wird er durch Kochen mit alkoholischem Kali, wenn auch langsam, verseift unter Rückbildung von Benzoresorcin.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{27}H_{18}O_5$			Gefunden
C_{27}	324	76.77	pCt.	77.08
H_{18}	18	4.27	-	4.54
O_5	80	18.96	-	—
	422	100.00	pCt.	

Dibenzoresorcin $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$.

Dieses zweite Produkt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Resorcin ist von dem vorher beschriebenen Körper durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol ausgezeichnet und daher leicht von jenem zu trennen. Die relative Menge, in welcher sich diese beiden Ketone bilden, hängt wesentlich von der angewandten Temperatur und der Dauer der Einwirkung ab. Bei niederer Temperatur bildet sich in grösserer Menge das Benzoresorcin, bei höherer die andere

Verbindung. Das Dibenzoresorcin wird durch die Kohlensäure vorwiegend zuerst ausgefällt und findet sich daher grossentheils in dem ersten harzartigen Niederschlag, aus dem es durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird. Da es in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Umkrystallisiren des Rohprodukts zuerst aus, während das Benzoresorcin, wie bereits erwähnt, in der Mutterlauge gelöst bleibt. Man erhält das Dibenzoresorcin ohne Schwierigkeit durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol rein in grossen, farblosen Blättern, deren Analyse die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ ergab.

	Berechnet		Gefunden	
C_{20}	240	75.47 pCt.	75.26	74.92
H_{14}	14	4.40 -	4.72	4.65
O_4	64	20.13 -	—	— .
	318	100.00 pCt.		

Der Schmelzpunkt des Dibenzoresorcins liegt bei 149°. Es ist unlöslich in Wasser, auch in siedendem, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in büschelförmig vereinigten Blättern. Es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

Es hat alle Eigenschaften eines Phenols, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, wird aus der Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt. Mit alkalischen Erden bildet es schwer lösliche Salze. Charakteristisch ist das Verhalten seiner alkoholischen Lösung zu Eisenchlorid, wodurch es blutroth gefärbt wird. Es wurden zur weiteren Bestätigung der Formel der Benzoyl- und Acetyläther dargestellt. Der Dibenzoyläther des Dibenzoresorcins,

$$(C_6H_5CO)_2 : C_6H_2 : (OC_7H_5O)_2,$$

entsteht leicht durch Erwärmen des Oxyketons mit 2 Mol. Benzoylchlorid. Er krystallisirt aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 151° schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt demnach ebenso wie derjenige der Acetylverbindung dem des Oxyketons merkwürdigerweise sehr nahe, obwohl die Verbindungen im übrigen einen ganz verschiedenen Habitus zeigen. Dass der Benzoyläther ein neutraler Aether ist, in welchem sich keine freie Hydroxylgruppe mehr befindet, ergiebt sich aus seiner Unlöslichkeit in Alkalien.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{34}H_{22}O_6$		Gefunden
C_{34}	408	77.57 pCt.	77.36
H_{22}	22	4.18 -	4.72
O_6	96	18.25 -	—
	526	100.00 pCt.	

Der Diacetyläther des Dibenzoresorcins,

$$(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OC_2H_3O)_2,$$

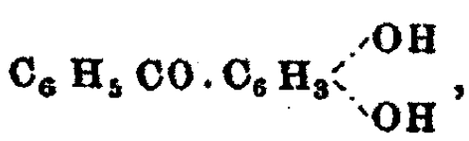
wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Das Produkt erstarrt nach dem Behandeln mit siedendem Wasser zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids bald zu einer festen Masse. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Aether in langen, glänzenden Nadeln, die bei 150° schmelzen. Er ist in Wasser schwer, in heissem Alhohol leicht löslich, ebenso in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. In Alkalien ist er in der Kälte unlöslich, wird durch Kochen mit alkoholischem Kali rasch verseift.

Die nicht sehr scharfen Zahlen, welche die Analyse ergab, bestätigen die Formel $C_{24}H_{18}O_6$.

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	288	71.64 pCt.	72.12
H_{18}	18	4.48 -	4.68
O_6	96	22.88 -	—
	402	100.00 pCt.	

Die Ausbeute an diesen beiden Oxyketonen aus Resorcin ist eine befriedigende. Bei einer Operation wurden aus 50 g Resorcin und 250 g Benzoylchlorid etwa 30 g Benzoresorcin und etwa 10 g Dibenzoresorcin erhalten. Bei einer andern bei etwas höheren Temperatur ausgeführten Operation war die Ausbeute an Dibenzoresorcin vorherrschend, während Benzoresorcin nur in geringer Menge erhalten wurde. Durch Reductionsmittel werden diese Oxyketone in secundäre Alkohole verwandelt, die noch nicht näher untersucht sind. Durch Schmelzen mit Alkalien werden sie unter Bildung von Spaltungsprodukten zerlegt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

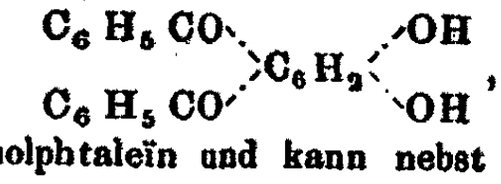
Theoretisch sind diese Körper nicht uninteressant, da sie manche Beziehungen zu andern bekannten Verbindungen darbieten. Das Benzoresorcin,



$$C_6H_5CO.C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases},$$

ist ein Dioxybenzophenon und isomer mit der von Städel und Gail[1]) aus Benzophenon direct dargestellten Verbindung, welche die beiden Hydroxylgruppen in den beiden Phenylgruppen vertheilt enthält.

Das Dibenzoresorcin,



$$\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\Big\rangle C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases},$$

ist isomer mit Phenolphtaleïn und kann nebst diesem als ein Ab-

[1]) Diese Berichte X, 746.

kömmling des von Friedel und Crafts dargestellten Phtalophenons,

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>C_6H_4,$$

aufgefasst werden.

Die weitere Verfolgung dieser synthetischen Reaction der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole bei Gegenwart von Chlorzink stellt noch eine erhebliche Anzahl von Synthesen neuer Glieder der nach so vielen Richtungen interessanten Gruppe der Oxyketone in Aussicht. Ueber die Resultate dieser im Gange befindlichen Untersuchung wird bald weiteres berichtet werden können.

---

599. O. Doebner: Zur Kenntniss des Malachitgrüns.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXVIII.]
(Eingegangen am 21. December.)

Vor einigen Monaten habe ich in diesen Berichten [1]) die Resultate der analytischen Untersuchung des grünen Farbstoffs mitgetheilt, welcher durch Wechselwirkung von Benzotrichlorid und Dimethylanilin sich bildet und als Malachitgrün im grossen Maassstabe dargestellt wird. Dieselbe führte für die Farbbase zu der Formel $C_{23}H_{24}N_2$. Die Analyse der durch Reduction des Farbstoffs entstehenden Base ergab die Formel $C_{23}H_{26}N_2$, und ich erklärte letztere auf Grund der Uebereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, besonders der Coincidenz des bei 97—98° beobachteten Schmelzpunkts für identisch mit der von Hrn. O. Fischer [2]) aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltenen Base, dem sog. Tetramethyldiamidotriphenylmethan,

$$C_6H_5C\begin{matrix}<C_6H_4N(CH_3)_2 \\ H\ \ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Ich knüpfte an diese Beobachtungen die vorläufige Hypothese, die Constitution der Farbbase sei wahrscheinlich

$$C_6H_5C\begin{matrix}<C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NCH_3 \\ \llcorner\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-CH_2\end{matrix}.$$

Diese meine Angaben sind inzwischen Gegenstand der Discussion von Seiten der HH. E. Fischer und O. Fischer [3]) geworden, deren Darlegungen mich veranlassen, einige Bemerkungen hinzuzufügen.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1286.
[2]) Ebendaselbst X, 1624.
[3]) Annal. d. Chem. Bd. 194, S. 296 und diese Berichte XI, 2095.

Die HH. E. und O. Fischer sagen in ihrer Abhandlung „über Triphenylmethan und Rosanilin“ (Ann. Chem. Bd. 194, p. 296), nachdem sie die bei der Oxydation von methylirten Aminen stattfindende Abspaltung von Methylgruppen besprochen haben: „Dass der letztere Process bei den Amidoderivaten des Triphenylmethans leicht und glatt von Statten geht, haben wir bei der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Base,

$$C_6H_5CH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases},$$

beobachtet, welche schon bei der Einwirkung gelinde wirkender Oxydationsmittel einen Theil der Methylgruppen in Form von Ameisenaldehyd abspaltet. Es entsteht dabei ein bereits als Handelsprodukt bekannter grüner Farbstoff, der von dem Einen von uns zuerst erwähnt worden ist und später von uns als in die Klasse der Rosanilinfarbstoffe gehörig bezeichnet wurde. Unsere Ansicht, dass bei diesem Produkte ebenfalls die für das Rosanilin charakteristische Bindung zwischen dem Kohlenstoff der Methangruppe und dem Stickstoff einer Amidogruppe stattfinde“ — entsprechend der Formel:

$$C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4NCH_3\end{cases}$$

„ist von O. Doebner bezweifelt worden“.

Dieser durch Oxydation entstehende Farbstoff — so folgern die HH. Fischer weiter — sei nun aber allem Anschein nach identisch mit Malachitgrün aus Benzotrichlorid, also sei auch die Formel des letzteren nicht $C_{23}H_{24}N_2$ (Doebner), sondern $C_{22}H_{22}N_2$, und die durch Reduction aus Malachitgrün entstehende Base müsse $C_{22}H_{24}N_2$ sein, nicht $C_{23}H_{26}N_2$; sie sei nicht identisch, sondern verschieden von der Base aus Bittermandelöl, entgegengesetzt meinen Angaben.

Diese Darstellung ist in der That geeignet, bei jedem in der betreffenden Litteratur nicht genau Orientirten den Eindruck hervorzurufen, als hätten die HH. Fischer schon vor dem Erscheinen meiner Abhandlung über das Malachitgrün einen vollkommen definirten Farbstoff durch Oxydation der Base aus Bittermandelöl dargestellt und eingehend untersucht, und als sei dessen Identität mit Malachitgrün ausser allem Zweifel. Es würde sich gegen den Gang der Beweisführung nichts einwenden lassen, wenn die Voraussetzungen Thatsachen wären. In Wirklichkeit verhält sich indess, wie man sich bei einer genauen Durchsicht der Litteratur überzeugen kann, die Sache anders.

Hr. O. Fischer hat allerdings beobachtet[1]), dass die durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Dimethylanilin dargestellte Base bei

[1]) Diese Berichte X, 1624; XI, 950.

der Oxydation eine grüne Farbenreaction giebt, und später wurde von den Hrn. E. und O. Fischer [1]) das gleichzeitige Auftreten von Formaldehyd beobachtet. Indess ist dieses Produkt keineswegs als ein greifbares chemisches Individuum definirt, geschweige denn analysirt worden. Es liegen ferner keinerlei Versuche vor, durch welche die Voraussetzung von dessen Identität mit dem analytisch wohl charakterisirten Malachitgrün aus Benzotrichlorid irgendwie begründet wäre. Wenn daher die HH. Fischer von einem als Handelsprodukt bekannten Farbstoff sprechen, so können sie doch wohl nur den durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin dargestellten Farbstoff, der allerdings Handelsprodukt ist, meinen, nicht aber jenes Oxydationsprodukt der Base aus Bittermandelöl.

Nach meinen Beobachtungen ist der Process der Oxydation der aus Bittermandelöl entstehenden Base ein keineswegs glatter. Es bildet sich hier offenbar, ähnlich wie bei der Oxydation des Leukanilins, successive eine Reihe verschiedener unbeständiger Produkte; bekanntlich ist es noch nie gelungen, Leukanilin im Grossen in Rosanilin überzuführen. Die alleinige Beobachtung einer grünen Färbung und des Auftretens von Formaldehyd dürfte demnach kaum die Folgerung begründen, dass hier ein Farbstoff von bestimmter Constitution sich bilde. Noch weniger liegt die Berechtigung vor, ohne experimentelle Grundlage dessen Identität mit Malachitgrün vorauszusetzen.

Die HH. Fischer führen zur Begründung ihrer Ansicht einige Versuche an, die von meinen Beobachtungen über die Natur des Reductionsprodukts des Malachitgrüns abweichen. Ich hatte die durch die Analyse gefundene Formel des Malachitgrüns $C_{23}H_{24}N_2$ dadurch bestätigt gefunden, dass ich aus ihm durch Reduction eine farblose Base erhielt, welche sich durch Schmelzpunkt, Krystallform etc. als identisch mit dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan aus Bittermandelöl erwies, also die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2$ haben musste. Und zwar fand ich bei beiden Basen den Schmelzpunkt bei 97—98°. Die HH. Fischer sind zu anderen Resultaten gelangt; nach ihren Beobachtungen schmilzt die Base aus Bittermandelöl constant bei 93—94°, die Base, welche durch Reduction des Malachitgrüns entsteht, dagegen bei 102—103°. Auf Grund dieser Differenzen, die innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen, erklären sie beide für verschieden, und geben der letzteren Base die Formel $C_{22}H_{24}N_2$, somit dem Malachitgrün die Formel $C_{22}H_{22}N_2$. Ich habe, um diesen Einwurf zu prüfen, meine Versuche nochmals wiederholt und mit aller Sorgfalt die beiden Basen verglichen, bin indess zu der früheren Ueberzeugung wieder gelangt, dass beide absolut identisch sind. Ich fand allerdings, dass bei wiederholtem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt

[1]) Ebendaselbst XI, 1081.

der aus Malachitgrün erhaltenen Base von 97—98° auf 101° steigt; indess genau das gleiche Verhalten zeigte die Base aus Bittermandelöl, deren Schmelzpunkt im reinen Zustand ich ebenfalls bei 101° beobachtete, nicht bei 93—94°. Auch in Bezug auf die übrigen Eigenschaften: Krystallform, Löslichkeit etc., zeigten sich beide zweifellos als identisch. Um noch weitere Kriterien für die Identität zu gewinnen, habe ich noch einige Derivate der beiden Basen genau verglichen, nämlich die Pikrinsäureverbindung und die Verbindung mit Jodmethyl. Die beiden Pikrinsäureverbindungen krystallisiren gleichmässig in charakteristischen, büschelförmig gruppirten Nadeln und schmelzen bei derselben Temperatur unter Grünfärbung und weiterer Zersetzung. Die Jodmethylverbindungen, welche man durch mehrstündiges Erhitzen der in Methylalkohol gelösten Basen mit Jodmethyl im verschlossenen Rohr bei 100° erhält, krystallisiren aus Wasser in farblosen Tafeln und erweisen sich in ihrem ganzen Habitus als identisch.

Ich sehe mich auf Grund dieser Versuche veranlasst, meine frühere Behauptung von der Identität der beiden Basen, sowie die von mir aufgestellte Formel des Malachitgrüns $C_{23}H_{24}N_2$ aufrecht zu erhalten. Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, so behalte ich mir vor, weiteres experimentelles Material zur Begründung der von mir als ein vorläufiger Ausdruck hingestellten Constitutionsformel beizubringen, möchte indess darauf hinweisen, dass die von mir angenommene Bindung zwischen zwei Methylresten, von denen der eine an eine Phenylgruppe, der andere an Stickstoff gebunden ist, nicht ganz ohne Analogie dasteht. Bekanntlich nimmt man auf Grund der Baeyer'schen Arbeiten eine ähnliche Bindung in der Indigogruppe an. Aehnliche Bindungen unter Salzsäureabspaltung hat ferner Wallach [1]) bei den Produkten der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Acetanilid beobachtet.

Ich verkenne nicht, dass die von den HH. Fischer aufgestellte Formel eine willkommene Erweiterung ihrer Ansichten über die Constitution der Rosanilingruppe bilden würde, für deren Beurtheilung sie höchst schätzbare neue Gesichtspunkte eröffnet haben. Indess sprechen die Thatsachen gegen die Ausdehnung dieser Ansichten auf das Malachitgrün aus Benzotrichlorid. Vielmehr führen die wiederholten Beobachtungen entschieden zu dem Resultat: 1) dass die Zusammensetzung des Malachitgrüns $C_{23}H_{24}N_2$ ist, 2) dass dessen Reductionsprodukt $C_{23}H_{26}N_2$ mit der aus Bittermandelöl entstehenden Base identisch, 3) dass sich durch Oxydation dieser Base in Folge tiefer gehender Zersetzung grün gefärbte Produkte bilden, deren Identität mit Malachitgrün indess nicht erwiesen ist.

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 184, S. 97.

600. P. Monnet, F. Reverdin u. E. Nölting: Ueber die methylirten Aniline und Toluidine und die Farbabkömmlinge derselben.

(Eingegangen am 10. December.)

Seit langer Zeit schon ist es den Praktikern bekannt, dass nur reines Dimethylanilin eine gute Ausbeute an schönem Methylviolett liefert, während ein methyltoluidinhaltiges Rohmaterial, sei es, dass das Toluidin in dem ursprünglich angewandten Anilin enthalten gewesen, sei es, dass es sich durch Ueberhitzung aus dem Trimethylphenylammoniumchlorid gebildet, die Ausbeute herabdrückt und die Schönheit des Farbstoffes vermindert. Bis jetzt ist, unseres Wissens wenigstens, jedoch noch nicht untersucht, welche Rolle das Monomethylanilin und jedes der mono- und dimethylirten Toluidine bei der Farbstoffbildung spielen. Es schien uns demnach von einigem Interesse, diese sämmtlichen Körper im Zustande der Reinheit darzustellen und jeden für sich der Oxydation zu unterwerfen. Wir erlauben uns hiermit, diese zunächst zur eigenen Belehrung unternommenen Versuche der Gesellschaft kurz mitzutheilen.

Monomethylanilin.

Dasselbe war durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus dem Methylphenylnitrosamin dargestellt, siedete constant bei 192° und enthielt weder Anilin noch Dimethylanilin.

Dimethylanilin.

Aus dem technischen Produkte sorgfältig herausfractionirt, siedet bei 192°, und krystallisirt vollständig bei Winterkälte.

Monomethylorthotoluidin.

Ist bisher noch nicht beschrieben. Wir erhielten es analog dem Monomethylanilin durch Reduction des Methylorthotolylnitrosamins mit Zinn und Salzsäure. Das Orthotoluidin war nach Bindschädler's Methode [1]) mit Oxalsäure sorgfältig gereinigt worden. Ein an Monoderivat reiches Gemenge erhielten wir durch eintägiges Erhitzen auf 200—220° (Oelbadtemperatur) in einem kleinen Autoklaven von 750 g Toluidin, 400 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure.

Zur Darstellung des Nitrosamins wurden je 100 g des nur mit Wasserdampf destillirten Rohproduktes in 120 g Salzsäure und 300 g Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von etwa 40 g käuflichem Natriumnitrit unter guter Abkühlung und Umschütteln versetzt, und das Nitrosamin sofort der Flüssigkeit mit Aether entzogen, genau wie E. Fischer es für die Darstellung des Methylphenylnitrosamins empfiehlt.

---

[1]) Diese Berichte VI, 448.

Das Methylorthotolylnitrosamin ist dem Phenylderivat in Geruch und Eigenschaften sehr ähnlich. Es wurde sodann mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, und die in Freiheit gesetzte Base aus einer kupfernen Blase mit den Wasserdämpfen abdestillirt.

Das Monomethylorthotoluidin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 207—208° siedet und sich an der Luft schnell violettbraun färbt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein bei 55—56° schmelzendes und gegen 260° siedendes Acetylderivat. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich vollkommen klar auf. Sein specifisches Gewicht ist = 0.973 bei 15°. Die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	30.02	30.04	30.02.

Dimethylorthotoluidin.

Ist bereits von Thomsen [1]) und Nölting und Boasson [2]) beschrieben. Wir erhielten es vollkommen rein und frei von Monoderivat und Toluidin durch zweitägiges Erhitzen auf 200—220° von 750 g Ortholuidin, 670 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure, und darauffolgende, wiederholte Rectification. Den Siedepunkt fanden wir bei 182—184°. Thomsen fand für das aus Trimethyltolylammoniumhydrat erhaltene Produkt 183°.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.99	28.91.

Monomethylmetatoluidin.

Die Methylderivate des Metatoluidins sind bisher noch nicht dargestellt worden. Wir erhielten dieselben durch Einwirkung von Jodmethyl auf das primäre Amin. Beim Behandeln von 2 Molekülen Toluidin mit einem Molekül Jodmethyl erhält man neben jodwasserstoffsaurem Toluidin reichliche Mengen der secundären Base. Das Jodhydrat wird zunächst durch Aetherzusatz abgeschieden, die ätherische Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so lange sich noch Toluidinsulfat abscheidet, abfiltrirt, mit Alkali behandelt, der Aether abdestillirt, und das rückständige Oel nach dem Trocknen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt und schliesslich der Destillation unterworfen. Zuerst gehen Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, dann gegen 200° etwas Dimethyltoluidin, schliesslich über 250° das Methylacettoluid; durch wiederholte Rectification wird es vollständig vom Dimethyltoluidin getrennt. Es ist in seinen Eigenschaften dem Me-

[1]) Diese Berichte X, 1582.
[2]) Moniteur scientifique 1878, 429.

thylacetanilid und dem Methylorthoacettoluid sehr ähnlich, besitzt wie diese die Eigenschaft nach der Destillation lange flüssig zu bleiben. Erstarrt schmilzt es bei 66°; es ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Durch Verseifen mit Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf 3 Theile Wasser) erhält man das Monomethylmetatoluidin in Form einer farblosen, bei 206—207° siedenden Flüssigkeit, von eigenthümlich aromatischem Geruch. Mit Essigsäureanhydrid regenerirt es das Acettoluid, mit salpetriger Säure liefert es ein dem Methylorthotolylnitrosamin ähnliches Nitrosamin.

Analysirt wurde das Chloroplatinat:

	Berechnet	Gefunden		
Pt	30.02	29.66	29.63	29.96.

Dimethylmetatoluidin.

Durch Behandeln von einem Molekül Metatoluidin mit 3 Molekülen Jodmethyl in Gegenwart von Natronlauge, zunächst am Rückflusskühler, nachher bei 100°, erhält man neben einer ziemlichen Menge Trimethyltolylammoniumjodid vollkommen reines, von der Monobase freies Dimethylacettoluid. Das Reactionsprodukt wird zunächst in Wasser gelöst, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren das Dimethyltoluidin. Die alkalische Lösung, die das Jodid enthält, wird stark angesäuert, und nach E. Fischer's Methode[1]) mit Ferrocyankalium das Trimethyltolylammoniumhydrat als saures Ferrocyanat gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Kupfersulfat zersetzt, das Kupfer und die Schwefelsäure mit Baryt gefällt, und etwa überschüssig zugesetzter Baryt mit Schwefelsäure eliminirt. Man erhält so eine Lösung von reinem Trimethyltolylammoniumhydrat, die bei der Destillation Dimethyltoluidin liefert.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, liefert die Ammoniumbase ein in schönen, gelben Würfelchen krystallisirendes Doppelsalz, $[C_7 H_7 N (CH_3)_3 Cl]_2 Pt Cl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.85	27.67.

Die nach den beiden Methoden dargestellten Dimethylmetatoluidine sind, wie zu erwarten, vollkommen identisch. Siedepunkt 206—208°, eigenthümlicher, vom Ortho- und Paradimethyltoluidin verschiedener Geruch, eher an das Dimethylanilin erinnernd.

Die Analyse der Platindoppelsalze bestätigte die Zusammensetzung. (I. und II. beziehen sich auf aus dem Ammoniumhydrat, III. und IV. auf direkt erhaltene Präparate.)

---

[1]) Liebig's Annalen 190, 184.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
Pt	28.99	28.56	29.09	28.77	28.77.

Monomethylparatoluidin.

Von Thomsen aus dem Monomethylacettoluid dargestellt. Wir erhielten es durch Reduction des Nitrosamins in derselben Weise wie sein Isomeres der Orthoreihe. Siedepunkt 206—207°. Analysirt als Platindoppelsalz ergab es:

	Berechnet	Gefunden	
Pt	30.02	29.76	29.95.

Dimethylparatoluidin.

Bereits von Hofmann [1]) und später von Thomsen aus Trimethyltolylammoniumhydrat erhalten, von uns aus Methylalkohol, Salzsäure und Paratoluidin in analoger Weise wie das isomere Orthoderivat dargestellt. Siedepunkt 206—208°. Bemerkenswerth ist seine Indifferenz gegen salpetrige Säure; während das Ortho- und Metadimethyltoluidin mit Amylnitrit in salzsaurer, alkoholischer Lösung krystallisirte Substanzen liefern, die dem Nitrosodimethylanilin zweifellos analog sind, bleibt das Paradimethyltoluidin bei gleicher Behandlung, und selbst wenn man bis zum Sieden erhitzt, völlig unverändert.

Das Chloroplatinat des Dimethylparatoluidins ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.99	28.58.

Charakteristische Reactionen der methylirten Aniline und Toluidine.

Mit Chlorkalk, Chromsäure, Jodsäure und rauchender Salpetersäure, welche wir nach Lauth's [2]) Vorschrift auf unsere Basen einwirken liessen, zeigen sie sehr verschiedene und charakteristische Farbenreactionen, welche sie leicht zu unterscheiden erlauben.

In Tabelle I sind dieselben zusammengefasst.

Farbstoffabkömmlinge der methylirten Aniline und Toluidine.

Mit Kupferchlorid, nach dem in der Methylviolett-Fabrikation gebräuchlichen Verfahren oxydirt, liefern alle diese Basen Farbstoffe, die theilweise wasserlöslich, theilweise spritlöslich sind, und deren Eigenschaften wir übersichtlich zusammenstellen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1582.

[2]) Wurtz, Dictionnaire de Chimie. Artikel Phénylamine T. II, p. 842. Man sehe daselbst das Nähere über die Concentration der Reagentien und die Ausführung der Reactionen.

Tabelle I.

	Chromsäure	Jodsäure	Chlorkalk	Salpeter-Schwefelsäure
Monomethylanilin	gelb, nachher schmutzig braun, in grün übergehend	grünlich-blau, dann violett in braun übergehend; wird zum Theil fest	violett, in braun übergehend + Säure: braun	röthlich braun, nachher grün
Dimethylanilin	gelbbraun, wenig intensiv, nachher blau	schwach violett, wird nach und nach intensiver und schliesslich braun	schwach gelblich + Säure: orange, nachher grün	röthlich braun
Monomethylorthotoluidin . .	gelb, dann mahagoni-braun	violett, in grün übergehend wird theilweise fest	nichts + Säure: tief violett	rothbraun, in's Grüne übergehend
Dimethylorthotoluidin . . .	orange, nachher grün	sehr schwach violett	nichts + Säure: rothbraun, nach und nach gelb, schliesslich grün werdend	hell-orange
Monomethylmetatoluidin . .	gelb, mahagoni, grün, schliesslich blau werdend	grau, in's Violette übergehend, wird theilweise fest	violettbräunlich + Säure: grauviolett	gelbbraun
Dimethylmetatoluidin . . .	schwach orange, nachher in grün übergehend	violett, weniger grau und röthlicher als die Monobase, bleibt flüssig	nichts + Säure: kirschroth, schnell verschwindend und in gelb übergehend	hell-orange
Monomethylparatoluidin . .	kastanienbraun	blauviolett, bleibt flüssig	blauviolett, röthlich, schliesslich braun werdend + Säure, röthlicher violett und bräunlicher	kirschroth, in mahagoni-braun übergehend
Dimethylparatoluidin . . .	schwach gelbbraun	sehr schwach violett, dann braun, bleibt flüssig	nichts + Säure: gelb, in grau und bräunl. Violett übergehend	hell-orange; wird fest

Tabelle II.

Oxydirte Base	Nuance des Farbstoffes		Ausbeute	Löslichkeit
	wasserlöslich	alkohollöslich		
Monomethylanilin	röthlich violett	röthlich violett mit grauem Stich	gering	weniger löslich als Dimethylanilinviolett
Dimethylanilin	violett (vollkommen wasserlöslich)	—	maximum	leicht löslich in Wasser
Monomethylorthotoluidin . .	röthlich violett	violett mit grauem Stich	bedeutend	weniger löslich als die beiden vorstehenden
Dimethylorthotoluidin . . .	violett, etwas weniger röthlich als das vorherige	violett mit grauem Stich	gering an wasserlöslichem Produkt	ziemlich leicht löslich
Monomethylmetatoluidin . .	—	braun	sehr gering	fast unlöslich in Wasser
Dimethylmetatoluidin . . .	—	grau-braun	desgleichen	desgleichen
Monomethylparatoluidin . .	braun	gelb-braun	desgleichen	desgleichen
Dimethylparatoluidin . . .	braun	braun, gelblicher als das vorherige	desgleichen	desgleichen

Wie man sieht, giebt nur das Dimethylanilin eine gute Ausbeute an brauchbarem Farbstoff. Das Monomethylanilin sowohl wie das Dimethylorthotoluidin liefern zwar ein schönes Violett, röthlicher wie das sich vom Dimethylanilin ableitende, jedoch ist die Ausbeute gering. Aus dem Monomethylorthotoluidin erhält man eine beträchtliche Ausbeute an Farbstoff, derselbe ist aber in Wasser wenig löslich. Die Methylderivate der beiden anderen Toluidine liefern endlich nur bräunliche und graue Produkte, die gar keinen Werth haben, und die Bildung derselben ist natürlich sorgfältig zu vermeiden [1]).

Vorstehende Versuche sind in der Anilinfarben-Fabrik der Herren P. Monnet & Co. in La Plaine bei Genf ausgeführt worden.

Correspondenzen.

601. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für pract. Chemie beschreibt Hr. O. Löw einige Versuche über Oxydation von stickstoffhaltigen Substanzen durch ammoniakalische Kupferoxydlösung bei Gegenwart von Luft. Aus Harnsäure entsteht Harnstoff und Oxalsäure neben anderen Produkten, Kreatin giebt Oxalsäure und wahrscheinlich Methylguanidin, Glycocoll und Asparagin geben Oxalsäure und Kohlensäure. Bei der Oxydation von Eiweiss mit diesem Reagens konnte das Auftreten von Harnstoff nicht nachgewiesen werden. Der Aufnahme von Sauerstoff durch alkalische Kupferoxydlösungen ist auch das allmählige Verderben der Fehling'schen Lösung zuzuschreiben, welches um so rascher eintritt, je mehr Luft das Gefäss enthält, durch welche die Oxydation der Weinsäure herbeigeführt wird.

Hr. E. Drechsel macht darauf aufmerksam, dass die Erklärung von Schöne über die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch Alkalien (cfr. S. 1464) auch anwendbar ist auf eine reine Wasserstoffsuperoxydlösung, weil Wasser aus Glas wenn auch unfindbare Spuren von Alkalien auszieht.

In Dingler's Journal (Bd. 230, Heft 1, 2, 3) befindet sich eine ausführliche Tabelle über die Dichtigkeit reiner Zuckerlösungen.

Hr. G. Wolfram hat eine grössere Reihe Analysen von verschiedenen Nitroverbindungen der Cellulose, die er als wirkliche Nitro-

---

[1]) Ob das von Hrn. Hofmann durch molekulare Umlagerung von Trimethyltolylammoniumjodid erhaltene Dimethyltoluidin, das Para- oder Metaderivat oder vielleicht auch ein Gemisch der beiden ist, wird sich durch die obenerwähnten Farbenreactionen und das verschiedene Verhalten gegen Amylnitrit entscheiden lassen.

körper, nicht als Salpetersäureäther aufzufassen geneigt ist, in der Weise ausgeführt, dass er dieselben durch Kochen mit saurer Eisenchlorürlösung zersetzte und das entstandene Stickoxyd volumetrisch bestimmte. Nach seinen Untersuchungen wurde die Thatsache bestätigt, dass die Nitrirung mit dem Gehalt der Salpetersäure an Schwefelsäure, mit der Dauer der Einwirkung und mit der Temperatur steigt. Durch sehr concentrirte Säure werden die verschiedenen Arten der Cellulose in dasselbe Produkt verwandelt, dagegen durch verdünntere Säure verschieden hoch nitrirt, und zwar Baumwolle am höchsten, dann Hanf, Papier, Strohstoff, am wenigsten Leinewand. Diejenigen Nitroprodukte, welche weniger als 30 pCt. NO_2 (Trinitroverbindung von $C_{12}H_{20}O_{10}$) enthalten, sind unlöslich in Weingeist und Aetherweingeist, ihre Löslichkeit steigt, wenn ihr NO_2-Gehalt bis zu 37 pCt. (Tetranitrocellulose) wächst und nimmt von da bis zum Gehalt von 42 pCt. NO_2 (Pentanitroverbindung) ab. Erhöhung der Temperatur erleichtert die Durchdringung der Cellulose mit der Säure und ändert oft die Structur der Cellulose, welche dadurch pulverig wird und beim Auswaschen das Wasser schwach trübt. Vermehrung der Schwefelsäure befördert nicht die Pergamentisirung der Cellulose, sondern verringert sie, weil dadurch die Salpetersäure concentrirter wird und schneller nitrirend wirkt.

Hr. C. Deite giebt eine interessante Beschreibung der Jodindustrie in Frankreich.

Hr. G. Th. Gerlach beschreibt sein Verfahren zur Gewinnung von Schwefel sowohl aus Schwefelerzen als aus Gasreinigungsmassen mittelst überhitzten Wasserdampfs, wobei der Schwefel schnell überdestillirt.

Hr. O. Korschelt giebt eine sehr ausführliche Beschreibung der Bereitung des „Sake", des aus Reis dargestellten, alkoholischen Getränks der Japaner.

In demselben Journal ist ferner sehr eingehend die Anilinblaufabrikation, die Verseifung der Fette mit Schwefelsäure und die Darstellung von Kunstbutter beschrieben.

Hr. Hering berichtet über eine Anzahl von Versuchen über die Gewinnung von Antimon aus den Saigerrückständen von Antimonium crudum.

Hr. R. v. Wagner giebt einen interessanten Bericht über die Methoden zur Verarbeitung der Rübenmelasse. Die in den letzten Jahren vorgeschlagenen Verbesserungen sind den Mitgliedern entweder durch directe Mittheilungen oder durch die Correspondenzen (die trockene Destillation der Melassenrückstände von G. Vincent) bekannt.

In Liebig's Annalen (Bd. 194, Heft 2 u. 3) berichtet Hr. Aronheim über seine Untersuchungen über Zinnphenylverbindungen. Die

Darstellung derselben aus Quecksilberdiphenyl und Zinnchlorid ist bereits den Mitgliedern durch den Bericht über die vorjährige Naturforscherversammlung (X, 2228) mitgetheilt worden. Es sind jetzt beschrieben: Zinnphenylchlorobromid $Sn(C_6H_5)_2ClBr$, aus Zinnphenylhydroxylchlorid und Bromwasserstoffgas erhalten, schmilzt bei 39°, ist in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn leicht löslich und wird durch Wasser in Hydroxylchlorid und Hydroxylbromid zersetzt. Das Zinnphenylchlorojodid, $Sn(C_6H_5)_2ClJ$, in analoger Weise oder durch Ueberleiten von HJ über das Zinnphenylchlorid dargestellt, bildet glashelle, glänzende Prismen, die bei 69° schmelzen. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Zinnphenyloxyd entsteht das bei 38° schmelzende Zinnphenylbromid, welches dem Chlorobromid in jeder Weise ähnlich ist; durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Zinnphenylchlorid das Zinnphenyldiäthoxyl $Sn(C_6H_5)_2(OC_2H_5)_2$, welches kleine, stark glänzende Krystalle bildet, bei 124° unter Zersetzung schmilzt, unlöslich in Aether, schwer löslich in Weingeist ist und durch Wasser sehr leicht in Zinndiphenyloxyd zersetzt wird. Durch Natriumamalgam, wenn es etwas Feuchtigkeit enthält, leichter noch durch Ammoniakgas wird das Zinndiphenylchlorid in Zinntriphenylchlorid $Sn(C_6H_5)_3Cl$ übergeführt, welches grosse, bei 106° schmelzende Krystalle bildet, und aus welchem durch weingeistiges Ammoniak das Hydrat erzeugt werden kann.

Hr. E. Erlenmeyer giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über phosphorsaure Salze (vergl. Berichte XI, 146). Ferrophosphate können nur erhalten werden, wenn keine Spur von Sauerstoff von Beginn der Darstellung an zugegen ist. So ist im Wasserstoffstrom durch Auflösen von Eisen in überschüssiger Phosphorsäure, Verdampfen der Lösung und Waschen des Rückstandes mit Aether das primäre Ferrophosphat $Fe(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$ als weisses Krystallmehl gewonnen worden. An der Luft backt es zunächst zu einer teigigen Masse zusammen und wird blaugrau, dann wird es wieder fest und spröde, während seine Farbe erst weiss mit einem Stich ins Röthliche und nach längerer Zeit rosafarben wird. Alsdann ist die Oxydation beendet, es enthält nur noch geringe Mengen Oxydulsalz. Bei dieser Oxydation nimmt es nur Sauerstoff auf, ohne seinen Wassergehalt zu ändern. In Wasser löst es sich bis auf eine geringe Quantität auf, durch Kochen mit absolutem Weingeist wird es zersetzt, und es entsteht, indem der Weingeist Säure aufnimmt, ein Eisenoxydphosphat, welches auf $3Fe_2$ $7PO_4$ enthält,

$$(Fe_2)_3(PO_4H)_3(PO_4)_4 + 12\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Das primäre Ferriphosphat $Fe_2(H_2PO_4)_6$ wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Phosphorsäure, bis ein weisser Niederschlag sich zu bilden begann, dargestellt, die Lösung eingedampft, und der Rückstand mit Aether gewaschen. Es ist ein

rosarothes Krystallmehl, das an feuchter Luft zerfliesst und sich in $Fe_2O_3 . (P_2O_5)_2 + 8 H_2O$ verwandelt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung des weissen Ferriphosphats $Fe_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$. Die Verbindung des primären und secundären Ferriphosphats,

$Fe_2O_3(P_2O_5)_2 + 8 H_2O = Fe_2(H_2PO_4)_2 . (HPO_4)_2 + 5 H_2O$,

scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung des neutralen Ferriphosphats in überschüssiger Phosphorsäure in intensiv rosafarbenen, kleinen, quadratischen Prismen aus. Es verändert sich nicht an der Luft, ist unlöslich in kaltem Wasser und wird kaum davon angegriffen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich wie das primäre Phosphat.

Beim Eingiessen einer Lösung von Eisenoxydhydrat in überschüssige Phosphorsäure ($1 Fe_2O_3 : 14 H_3PO_4$) entsteht ein graugelber Niederschlag, welcher eine Verbindung von secundärem und tertiärem Phosphat ist. Beim Eingiessen einer solchen Lösung in kochendes Wasser entsteht ein Niederschlag, welcher ebenfalls secundäres und tertiäres Phosphat, aber in anderem Verhältniss, enthält.

Das neutrale Ferriphosphat ist $Fe_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$.

Das primäre Aluminiumphosphat wurde durch schnelles Abdampfen einer Lösung von Thonerde in Phosphorsäure als weisses Krystallmehl erhalten, $Al_2(H_2PO_4)_6$. Es ist wasserfrei, zerfliesst sehr leicht an der Luft, ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich in verdünnter Lösung beim Kochen zu neutralem Phosphat, welches sich ausscheidet. Es wurden ferner Zwischenprodukte zwischen primären und secundären Phosphaten erhalten, $Al_2(H_2PO_4)_4HPO_4 + 2H_2O$ und $(Al_2)_2(H_2PO_4)_2(HPO_4)_5$. Das neutrale Salz hat die Zusammensetzung $Al_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$.

Die Herren J. Stenhouse und Ch. E. Groves beschreiben eine Anzahl Naphtalinderivate. Das früher von ihnen dargestellte β-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ wird durch heisse, verdünnte Salpetersäure in ein Nitroderivat $C_{10}H_5(NO_2)O_2$ verwandelt, welches aus Eisessig in rothen, der Chromsäure ähnlichen Krystallen anschiesst, bei 158° schmilzt, in hoher Temperatur schwach verpufft und durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Nitrohydrochinon und Amidohydrochinon reducirt wird. Bei der Oxydation liefert es Phtalsäure. Beim Erhitzen des β-Naphtochinons mit Mineralsäuren und schon bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit damit in Berührung gelassen geht das Chinon, indem es sich dunkler färbt, in Dinaphtyldichinhydron $C_{20}H_{12}O_4$ über. Es ist ein blauschwarzes, nur in Eisessig lösliches Pulver. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es in Dinaphtyldichinon, $C_{20}H_{10}O_4$, orangefarbene Prismen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich sind, durch Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff oder mit schwefliger Säure in das Dinaphtyldihydrochinon, $C_{20}H_{14}O_4$, verwandelt. Letzteres bildet

farblose, bei 176—178° schmelzende Nadeln und ist leicht löslich in Eisessig.

Hr. H. Tappeiner beschreibt ausführlich seine bereits 1873 (Ber. VI, 1285) der Gesellschaft kurz angedeuteten Untersuchungen über die Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Cholsäure. Er hat hierbei als Zersetzungsprodukte der Cholsäure aufgefunden eine Säure $C_{12}H_{16}O_7$, die er Cholesterinsäure nennt, Stearinsäure, Laurinsäure und eine Säure $C_{20}H_{28}O_6$, welche er Cholansäure nennt.

Die Cholesterinsäure krystallisirt in farblosen Nadeln, dreht die Polarisationsebene etwas nach rechts, ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und wird durch Erhitzen und durch Säuren leicht in Kohlensäure und Brenzcholesterinsäure $C_{11}H_{16}O_5$ zerlegt. Sie ist eine dreibasische Säure. Ihre Alkalisalze sind in Weingeist sehr schwer löslich, ihre Baryt- und Kalksalze in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem, das Silbersalz ist ein flockig-käsiger Niederschlag.

Die Brenzcholesterinsäure, durch einstündiges Erhitzen der Cholesterinsäure auf 198° dargestellt, schmilzt bei 108°. Hr. Tappeiner hält die von Redtenbacher und A. aus Cholesterin mittelst Salpetersäure dargestellte Cholesterinsäure, welche gummiartig ist, für ein Gemenge der Cholesterinsäure und ihrer Pyrosäure.

Die Cholansäure ist wenig in Wasser, leichter in Weingeist und Aether löslich und ist, wie es scheint, dreibasisch. Ihre Salze sind entweder $C_{20}H_{27}O_6M$ oder $C_{40}H_{51}O_{12}M_5$ d. h. $C_{20}H_{26}O_6M_2 + C_{20}H_{25}O_6M_3$. Das Kaliumsalz $C_{40}H_{51}O_{12}K_5 + 6H_2O$ bildet feine Prismen und ist leicht löslich in Weingeist und Aether. Mit Barytwasser sind die beiden Salze $(C_{40}H_{25}O_{12})_2Ba_5 + 10H_2O$ und $+ 14H_2O$ dargestellt worden. Durch Kohlensäure werden dieselben zum Salz $(C_{20}H_{27}O_6)_2Ba$ zersetzt. Ausserdem wurden als Niederschläge erhalten das Bleisalz $(C_{40}H_{51}O_{12})_2Pb_5$ und das Silbersalz $C_{40}H_{51}O_{12}Ag_5$. Durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Säurelösung ist der Aether $C_{20}H_{27}O_6C_2H_5$ gewonnen worden. Durch Salpetersäure wird die Cholansäure in Choloidansäure verwandelt.

Die HH. E. und O. Fischer fassen ihre in den Berichten zerstreut publicirten Untersuchungen über das Rosanilin in einer ausführlichen Abhandlung zusammen, desgleichen Hr. Städel seine Untersuchungen über die aromatischen Ketone.

---

602. R. Gerstl, aus London, den 28. November 1878.

Chemische Gesellschaft am 21. November 1878.

A. H. Church, „Chemische Notiz über Pflanzenalbinismus". Zahlreiche Analysen von bleichen Blättern haben zu folgenden Schlüssen geführt: Die Asche enthält mehr Kali und weniger Kalk

als die Asche von grünen Blättern; an Eisen waren die bleichen Blätter nicht ärmer als die grünen. Bleiche Blätter von *Eläagnus pungens* gaben mit Aether ausgezogen weniger als die Hälfte von den aus grünen Blättern ausziehbaren Extractivstoffen; nahezu 60 pCt. des Stickstoffs der bleichen Blätter trat in nichtalbuminoïder Form auf, während in den grünen Blättern nur etwa 30 pCt. in solchem Zustande sich befinden; oxal- und kohlensaurer Kalk fehlten in den bleichen Blättern beinahe vollständig, während sie in den grünen in bemerkenswerthen Mengen sich vorfanden; der Wassergehalt der bleichen Blätter war 10 pCt. höher als jener der grünen. Ein auf dem rothen Klee lebender Parasit verhält sich gegen den Klee, chemisch betrachtet, genau wie die bleichen gegen die grünen Blätter, — der Parasit ist reicher an Wasser und Kali, ärmer an Kalk als die Mutterpflanze.

T. Carnelly, „Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der Elemente und ihren Ausdehnungscoëfficienten". Theoretische Speculationen führten Verfasser zur Vermuthung, dass der Ausdehnungscoëfficient eines Elementes um so höher wäre, je niedriger dessen Schmelzpunkt läge. Von 31 untersuchten Elementen lieferten 26 eine Bestätigung der Vermuthung; die fünf abweichenden Fälle sind Antimon, Arsen, Wismuth, Tellur und Zinn.

F. Jones, „Notiz über eine Wasserstoffverbindung des Bors". Durch Erhitzen eines Gemenges von Boroxyd mit Magnesiumstaub und nachherigem Behandeln des gewonnenen Magnesiumborides, $Mg_3 B_2$, mit Salzsäure und Salpetersäure, wurde ein farbloses, selbstentzündliches, mit grüner Flamme brennendes Gas, das unzweifelhaft Borhydrid ist, erhalten. Um das Magnesiumborid zu gewinnen, müssen 2 Aequivalente Magnesium auf je ein Aequivalent Sauerstoff im Boroxyd genommen werden.

J. N. Lockyer zeigt in den Chem. News an, dass es ihm gelungen sei, die zusammengesetzte Natur vieler bisher für Elemente gehaltenen Körper nachzuweisen. Er hat diese Entdeckung auch Dumas in Paris mitgetheilt, dem er die erforderlichen Beweise bald zu liefern verspricht. Es wird hier vermuthet, dass unter „Beweisen" wohl nur gewisse Coïncidenzen der Spectra zu verstehen wären.

O. Hehne hat in einem vom Cap der guten Hoffnung stammenden, sauer schmeckenden und ebenso reagirenden Mineralwasser die folgenden Bestandtheile gefunden:

	In 100,000 Theilen
HCl (frei)	9.30
N_2O_5 (frei)	0.64
P_2O_5 (frei)	14.58
SO_3 (frei)	31.21
$FeSO_4$	1029.46
$Fe_2(SO_4)_3$	218.20

	In 100,000 Theilen
$Al_2(SO_4)_3$	525.19
$CaSO_4$	100.74
$MgSO_4$	188.37
$(NH_4)_2SO_4$	28.20
K_2SO_4	2.29
Na_2SO_4	7.24
	2155.42.

General-Versammlung vom 19. December 1878.

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

Der Vorsitzende begrüsst die zahlreich erschienenen Mitglieder und theilt mit, dass die Aufgabe des Abends fast ausschliesslich in Erledigung der alljährlich wiederkehrenden Geschäfte bestehen werde.

Aus der Statistik der Gesellschaft, welche von den HHrn. Secretären zusammengestellt worden sei, erhelle, dass die Gesellschaft noch immer im Wachsen begriffen sei. Die folgende Tabelle gebe eine Zusammenstellung der Mitglieder in den letzten 3 Jahren:

	22. Dec. 1876	21. Dec. 1877	19. Dec. 1878
Ehren-Mitglieder	12	12	15
Einheimische Mitglieder	192	207	200
Auswärtige Mitglieder	1394	1608	1731
Gesammtzahl der Mitglieder	1598	1827	1946
Zuwachs	—	229	119.

Indem man die Zunahme im laufenden Jahr mit derjenigen des vorigen Jahres vergleiche, ergebe sich, dass sich dieselbe wesentlich verringert habe und man dürfe daher wohl annehmen, dass die Gesellschaft das Maximum ihrer Mitgliederzahl nahezu erreicht habe. Noch wolle er bemerken, dass eine Zunahme von nur 119 angesichts der Thatsache, dass an den meisten Abenden 20 bis 30 neue Mitglieder aufgenommen worden seien, auf den ersten Blick befremdlich erscheinen könne. Allein man dürfe nicht vergessen, dass eine Gesellschaft, welche nahezu 2000 Mitglieder zählt, alljährlich eine sehr erhebliche Einbusse durch den Tod oder durch andere Ursachen erleiden müsse. Auch liege es in der Natur der Dinge, dass einer solchen Gesellschaft eine gewisse Mitgliederzahl nur vorübergehend angehören könne. Er brauche nur an die grosse Anzahl von Studirenden zu erinnern, welche alljährlich eintreten und während ihrer Studienzeit an den Arbeiten der Gesellschaft ein Interesse nehmen, um nach Vollendung

ihrer Studien mit dem Eintritt in Berufskreise, denen die Ziele des Vereins vielleicht ferner liegen, aus demselben wieder auszuscheiden.

Die Todtenliste der Gesellschaft sei in diesem Jahre leider eine besonders grosse; den Anmeldungen zu Folge, welche bei dem Vorstande eingelaufen sind, hat der Verein während des Jahres 1878 die folgenden Mitglieder durch den Tod verloren:

R. Apjohn in Cambridge,
Dr. M. Augustin in Osterode,
W. F. A. Bohlen in Lyon,
H. Breitenbach in Ehrenfeld-Cöln,
Professor Dr. E. v. Gorup-Besanez in Erlangen,
Otto Heinrich in Braubach,
Adolph Isenbeck in Strassburg,
Geh. Commerzienrath Dr. L. Kunheim in Berlin,
C. A. Libosan in Amsterdam,
Dr. R. Symons in Mailand,
Wenzel Umlauft in Plauen,
Dr. H. Vohl in Cöln,
Dr. R. Wagner in Cöln.

Ausführliche Nekrologe der HHrn. Prof. Gorup-Besanez und Geh.-Rath Dr. Kunheim, welcher ein Mitbegründer der Gesellschaft gewesen sei und Jahre lang dem Vorstande angehört habe, seien der Gesellschaft in Aussicht gestellt; ein Nekrolog des bereits im Vorjahre verstorbenen Hrn. Anton Fleischer werde gleichzeitig mit dem Bericht über die heutige Versammlung abgedruckt.

Was die wissenschaftlichen Arbeiten der Gesellschaft angehe, so lasse sich aus der Zahl der Mittheilungen und der Seitenzahl der Berichte erkennen, dass auch die diesjährigen Leistungen denen der Vorjahre nicht nachstehen.

	1876	1877	1878
Mittheilungen	517	568	602
Seitenzahl .	1997	2299	2310.

Noch, fährt der Vorsitzende weiter fort, liege ihm die Pflicht ob, der Gesellschaft wie in früheren Jahren, so auch heute über den Stand der Liebig-Denkmal-Angelegenheit Bericht zu erstatten. Die Mitglieder würden mit Genugthuung vernehmen, dass das Denkmal im Laufe des Jahres 1878 seiner Verwirklichung um einen wesentlichen Schritt näher gerückt sei. In der Sitzung vom 24. Juni d. J. habe Hr. Scheibler bereits über die in Folge des Aufrufs[1]) an die Künstler aller Nationen eingetroffenen Modelle für das Liebig-Denkmal Mittheilung gemacht. Die Versammlung werde sich erinnern, dass die Executiv-Commission die HHrn. R. Begas, Berlin, L. Gedon, Mün-

[1]) Diese Berichte X, 1393.

chen, E. J. Hähnel, Dresden, J. Pfuhl, Berlin, L. Sussmann-Hellborn, Berlin und M. Wagmüller, München durch besonderen Auftrag für die Concurrenz gewonnen habe. Leider sei Hr. Prof. E. J. Hähnel durch Ueberbürdung mit Arbeiten verhindert gewesen, die von ihm beabsichtigte Skizze für das Liebig-Denkmal auszuführen und habe sich desshalb bei der Executiv-Commission entschuldigt. Von den fünf übrigen aber seien Modelle eingesendet worden. Ausserdem hätten sich noch folgende Künstler an der Concurrenz betheiligt: Eberlein, Berlin; A. Gilli, Berlin; Paul Heissler, Berlin; Hundrieser, Berlin (mit zwei Entwürfen); Lock, Berlin; M. P. Otto, Berlin (z. Z. in Rom); Pilz, Wien; L. Rau, Berlin; Salvatore, Mailand; Schulz, Berlin; Tondeur, Berlin; H. Volz, Carlsruhe (z. Z. in Rom); M. Wiese, Berlin; endlich ein Ungenannter aus Dresden und ein Ungenannter aus Genua. Allen diesen Künstlern wünscht die Executiv-Commission ihren aufrichtigen Dank auszusprechen. Die eingesendeten Modelle seien in dem Uhrsaale der Akademie zur Ausstellung gelangt, wo sie wohl die Mehrzahl der Anwesenden in Augenschein genommen haben dürfte. Die Executiv-Commission sei bei den Vorarbeiten für die hiesige Ausstellung in höchst dankenswerther Weise von dem Bildhauer Hrn. Prof. Alb. Wolff unterstützt worden und ihrer Bitte entsprechend, sei derselbe auch noch nachträglich in die Jury eingetreten. Nach einer dreiwöchentlichen Ausstellung in Berlin seien zwei der eingelieferten Modelle von ihren Urhebern, nämlich von den HHrn. Gilli und Lock zurückgezogen, die übrigen aber den Bestimmungen des Programms entsprechend nach München gesendet worden. Leider sei während des Transportes das in Thon gearbeitete Modell des Hrn. Schulz verunglückt. Die übrigen seien in einer sehr geschmackvoll decorirten Abtheilung des Münchener Glaspalastes bis zum 10. August ausgestellt gewesen.

Während der Ausstellung in München habe die Executiv-Commission noch die HHrn. Gartendirector v. Effner und Maler Passini zu Mitgliedern der Jury ernannt, welche nunmehr aus den folgenden Personen bestanden habe: B. Brodie, London; M. Carriere, München; E. Curtius, Berlin; v. Effner, München; A. Gnauth, Nürnberg; H. Grimm, Berlin; H. Hofmann, Dresden; H. Kopp, Heidelberg; F. Lenbach, München; J. C. Marignac, Genf; F. Müller, Darmstadt; G. v. Neureuther, München; Passini, Rom; C. v. Piloty, München; R. Seitz, München; Q. Sella, Rom; G. Semper, Wien; J. S. Stas, Brüssel; A. Wolff, Berlin; A. Würtz, Paris; N. Zinin, Petersburg.

Von den Genannten hätten sich die HHrn. E. Curtius, M. Carriere, v. Effner, Gnauth, Lenbach, Müller, v. Neureuther, Passini, v. Piloty, Seitz, Sella und Wolff zu der auf den 12. August anberaumten Sitzung der Jury in München zusammengefunden. Nach einer zweitägigen Berathung habe die Jury den ersten Preis von

2000 ℳ Hrn. Prof. Mich. Wagmüller in München, den zweiten Preis von 1500 ℳ Hrn. Prof. Reinh. Begas in Berlin zuerkannt und zugleich die Ausführung des Denkmals in Marmor befürwortet. Dieser Beschluss sei durch ein von dem Vorsitzenden der Jury, Hrn. v. Piloty, und dem Schriftführer derselben, Hrn. M. Carriere, unterzeichnetes Protocoll der Executiv-Commission zur Kenntniss gebracht worden, welche den Mitgliedern der Jury für die wichtige, in uneigennützigster Weise geübte Thätigkeit zu lebhaftestem Danke verpflichtet sei. Die Commission sei alsdann am 14. August zu einer Sitzung zusammengetreten, an welcher die HHrn. Erhardt, v. Fehling, Hofmann, Kekulé und Volhard Theil genommen hätten; die HHrn. Scheibler und Will seien verhindert gewesen, an dem anberaumten Termin in München zu erscheinen. Die Executiv-Commission habe sich dafür entschieden, den von der Jury in erster Linie gekrönten Entwurf des Hrn. Wagmüller zur Ausführung zu bringen, und sich zu dem Ende mit diesem Künstler in Beziehung gesetzt. Nach einer längeren Besprechung habe man sich in einer zweiten Sitzung am 15. August dahin geeinigt, dass Wagmüller die sitzende Portraitfigur Liebig's in seinem Modelle bei der Ausführung des Denkmals beibehalten, aber die Ornamente des Unterbaus einer nochmaligen Umarbeitung unterziehen solle. Es sei dann verabredet worden, dass ein bis zu Anfang des Jahres 1879 fertig zu stellendes neues Modell der Executiv-Commission für eine endgültige Beschlussfassung unterbreitet werde. Noch habe eine längere Besprechung der Frage stattgefunden, aus welchem Materiale das Denkmal in München auszuführen sei. Man habe sich schliesslich mit drei Stimmen gegen zwei für Marmor entschieden, während für die in Giessen aufzustellende Statue Erz in Aussicht genommen sei. Es sei hier der Ort nicht, die Frage zu erörtern, ob dieser Beschluss ein glücklicher gewesen; er (der Vorsitzende) müsse gestehen, dass seine Bedenken gegen die Aufstellung einer Marmorstatue in München, nicht völlig beseitigt seien; indessen dürfe die gleichzeitige Errichtung desselben Standbildes in Marmor und Erz unter nahezugleichen Witterungsbedingungen als ein interessanter säculärer Versuch betrachtet werden, dessen Ergebniss den Chemikern des nächsten Jahrhunderts wichtige Anhaltspunkte für die Entscheidung der Streitfrage Erz *contra* Marmor bieten werde. Jedenfalls liege nun der Executiv-Commission die Pflicht ob, einen möglichst widerstandsfähigen Marmor zu wählen, aber auch für die gewissenhafteste Pflege des Denkmals nach Kräften Sorge zu tragen, da in der That in recht vielen Fällen Marmordenkmäler nachweislich wegen mangelnder Beaufsichtigung zu Grunde gegangen seien.

Nach Nachrichten, schliesst der Vorsitzende, welche ihm noch in den letzten Tagen der Schriftführer Hr. J. Volhard in München

habe zugehen lassen, sei das neue Modell Hrn. Wagmüller's nahezu vollendet, und er hoffe in einer nicht allzufernen Sitzung der Gesellschaft mittheilen zu können, dass man mit der Ausführung der Bildsäule Liebig's begonnen habe.

Angesichts des lebhaften Interesses, welche die Gesellschaft diesem Unternehmen von Anfang an geschenkt habe, wolle er es nicht unterlassen, den Mitgliedern von dem Wortlaute der Protocolle einerseits der Jury, andererseits der Executiv-Commission, über die in München gehaltenen Sitzungen Kenntniss zu geben.

Sitzung der Executiv-Commission vom 14. August 1878, Vormittags 8 Uhr, im Glaspalast in München.

Gegenwärtig: Erhardt, v. Fehling, A. Kekulé, Volhard, Schriftführer, A. W. Hofmann, Vorsitzender.

Nach Verlesung des Berichts der Jury beschliesst die Commission:

1) Die für die Concurrenz ausgesetzten Geldpreise übereinstimmend mit den Beschlüssen der Jury, den ersten Preis mit 2000 ℳ an Prof. Mich. Wagmüller (München), den zweiten mit 1500 ℳ an Prof. R. Begas (Berlin) zu ertheilen;

2) Die Summe von 1000 ℳ, welche Prof. Hähnel (Dresden) als Honorar für eine Concurrenz-Skizze zugesagt war, und in Folge dessen Nichtbetheiligung an der Concurrenz nunmehr verfügbar geworden ist, an den Bildhauer Hundrieser (Berlin), dessen zweites Sockelmodell bei den Abstimmungen der Jury nächst den zwei preisgekrönten Entwürfen die meisten Stimmen erhielt, als Entschädigung für seine Arbeit auszuzahlen;

3) mit Hrn. Prof. M. Wagmüller bezüglich der Ausführung des Denkmales in Verhandlung zu treten.

Die Executiv-Commission begiebt sich alsdann zu Hrn. Wagmüller, um mit demselben die Präliminarien eines Vertrages zu bereden.

Bei Wagmüller wurde zuerst die Frage nach dem Material für die Statue besprochen, ob Bronze oder Marmor. Wagmüller selbst ist für Marmor, der namentlich, in Anbetracht der parkartigen Umgebung, der Bronze vorzuziehen sei, da letztere sich von dem grünen Hintergrund nicht abhebe. Marmor gestatte auch eine viel schönere Ausführung als Erz. Wagmüller glaubt, dass cararischer Marmor 2. Sorte den Witterungseinflüssen hinreichenden Wiederstand leiste. Man beschliesst vor Entscheidung dieser Frage, die im Nymphenburger Park stehenden Marmorfiguren in Augenschein zu nehmen und verabredet hierzu Tagfahrt auf Nachmittag 4 Uhr.

Für den Sockel empfiehlt Wagmüller gleichfalls Marmor, farbig dunkel, wenn die Figur von cararischem Marmor, hell wenn sie von Bronze werde, die Ornamente des Sockels, Reliefs oder Figuren, seien von Bronze anzufertigen, sowohl des Farbencontrastes, als der Sicherheit gegen mechanische Beschädigung wegen. Nachdem Wagmüller

die Anfertigung eines Kosten-Voranschlags für den nächsten Morgen zugesagt, wird die Verhandlung auf Mittwoch, den 15. August, Vormittags 8 Uhr, vertagt.

Sitzung v. 15. Aug. 1878, Vormittags 8 Uhr, im Glaspalast in München.

Gegenwärtig: die Vorgenannten sowie Hr. Bildhauer Wagmüller.

Hr. Wagmüller legt einen Kostenvoranschlag vor, der sich auf die Summe von 107000 ℳ beläuft, geschieden in 4 Posten:

Technische Herstellung der Figur und der Sockelornamente	32000 ℳ
Sockel	27000
Unterbau	8000
Künstlerische Leitung	40000
	107000 ℳ.

Der Voranschlag wird zu allgemein gehalten befunden und von dem Abschluss eines Vertrages vorerst abgesehen; dieser Abschluss soll verschoben werden, bis Hr. Wagmüller mit allen Veränderungen, welche er vorzunehmen beabsichtigt, in's Reine gekommen und ein Modell, so wie es ausgeführt werden soll, ausgearbeitet haben wird.

Die Executiv-Commission in der Absicht, den von der Jury preisgekrönten Entwurf des Hrn. Wagmüller durch denselben zur Ausführung bringen zu lassen, fordert Hrn. Wagmüller auf, die von ihm beabsichtigten Veränderungen in einem Modelle auszuführen und der Commission einen ausführlichen und detaillirten Kostenvoranschlag vorzulegen.

In der Frage nach dem Material für die Ausführung der Statue werden Vorzüge und Mängel von Marmor und Bronze wiederholt gegen einander abgewogen; während man dem Marmor in künstlerischer Hinsicht allgemein den Vorzug giebt, traut man der Widerstandsfähigkeit desselben nicht recht; doch schliesst sich die Mehrheit der Ansicht der Jury an, welche von Hrn. Wagmüller auf's Lebhafteste befürwortet wird und beschliesst, die Statue für die Stadt München aus Marmor anzufertigen, während für Giessen Bronze in Aussicht genommen wird. Für Marmor: Erhardt, Kekulé, Volhard — gegen: v. Fehling, Hofmann, welche letzteren übrigens ihrem Vergnügen, überstimmt zu sein, unverhohlen Ausdruck verleihen.

Zum Platz für das Denkmal wünscht die Commission den nördlichen der beiden zu Seiten der Verbindungsstrasse auf dem Maximilians-Platz gelegenen, für Denkmale in Aussicht genommenen Plätze.

Die Wahl des Materials für den Sockel wird späterer Vereinbarung vorbehalten, wobei Granit, Marmor oder Combination beider in Aussicht genommen ist.

Der Schriftführer wird beauftragt, die Auszahlung der beiden Preise an Wagmüller und Begas anzuweisen.

München, den 15. August 1878.

Erhardt. H. v. Fehling. Aug. Kekulé.

J. Volhard, Schriftführer. A. W. Hofmann. Vorsitzender.

Bericht der Jury über die Entwürfe des Liebigdenkmals.

Die Mitglieder traten am 12. August Vormittags 10 Uhr im Ausstellungsraum vor den Entwürfen zusammen, und erwählten Director v. Piloty zum Vorsitzenden, Prof. M. Carriere zum Schriftführer. Nachdem sie längere Zeit die Skizzen betrachtet und besprochen, beschloss die Jury die Wahl zunächst durch Eliminirung in der Art vorzunehmen, dass diejenigen Entwürfe ferner nicht in Betracht kommen, welche nicht ein Drittel der Stimmen erhalten. Auf diese Weise wurden die Arbeiten von Pilz, Salvatore, Tondeur, Volz, Wiese und die des Ungenannten aus Genua ausgeschieden, denen Niemand seine Stimme gab; Heissler und Pfuhl erhielten je eine Stimme, Otto und Sussmann-Hellborn je zwei, Eberlein drei Stimmen.

Der Ungenannte aus Dresden erhielt vier, Gedon sechs, Hundrieser sieben, Begas sieben, Rau sieben, Wagmüller zehn Stimmen.

Diese sechs Entwürfe sollten am folgenden Morgen nochmals genau betrachtet werden, und so den fremden Mitgliedern Zeit gewährt sein, sich eingehend mit der Sache zu beschäftigen. Am folgenden Tag trat die Jury wieder zusammen und beschloss, dass nun noch einmal nach gemeinsamer Besprechung eine Abstimmung erfolge, bei welcher derjenige, welcher ferner in Betracht kommen soll, zwei Drittel der Stimmen für sich haben müsse. Der unbekannte Dresdner und Rau schieden nunmehr aus und Gedon (9 Stimmen), Hundrieser (10 Stimmen mit besonderer Rücksicht auf sein zweites Piedestal), Begas (11 Stimmen), Wagmüller (12 Stimmen) blieben für eine Wahl durch Stimmzettel für den ersten und zweiten Preis.

Für den ersten Preis erhielt Wagmüller elf Stimmen, Begas eine.

Für den zweiten Preis erhielt Begas acht, Hundrieser drei, Gedon eine Stimme.

Wagmüller ist also für den ersten, Begas für den zweiten Preis vorgeschlagen.

Professor Curtius, Sella und Carriere sprachen im Allgemeinen den Wunsch aus, dass bei Denkmälern die Porträtstatue dominire, der Sockel mit sinnvollen Reliefs vom Leben und Wirken des Mannes geschmückt, Liebig's Statue im Ausdrucke geistiger Kraft gehalten werde.

Oberbaurath Müller würde für den gewählten Platz eine stehende Figur vorgezogen haben.

Passini brachte die Ausführung in Tyroler Marmor in Anregung; derselbe werde mit Wachs getränkt, halte dann vortrefflich und könne gereinigt werden. Die Jury schloss sich dieser Ansicht an.

Bei der Berathung und Abstimmung betheiligten sich: Curtius, M. Carriere, v. Effner, Gnauth, Lenbach, Müller, v. Neureuther, Passini, v. Piloty, Rud. Seitz, Quintino Sella, Alb. Wolff.

Die ergebenst Unterzeichneten wurden mit der Berichterstattung beauftragt.

München, am 13. August 1878.

C. v. Piloty. Vorsitzender. — M. Carriere. Schriftführer.

Die Versammlung geht danach zu dem Wahlgeschäft über. Die Präsenzliste weist die Anwesenheit von 49 ordentlichen Mitgliedern nach; von auswärtigen Mitgliedern sind 50 gültige Stimmzettel eingesandt worden. Zu Scrutatoren werden die HHrn. C. Bischoff, S. Gabriel, B. Genz und P. Rasenack ernannt.

Die Wahl des Vorstandes für das Jahr 1879 geschieht in sechs Gängen und liefert das folgende Ergebniss:

Präsident:
A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:
R. Fittig. C. Liebermann.
Lothar Meyer. H. Wichelhaus.

Schriftführer:
F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:
Eug. Sell. E. Baumann.

Schatzmeister:
E. Schering.

Bibliothekar:
S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
A. Geyger.	P. Griess.
C. Scheibler.	W. Lossen.
E. Salkowski.	R. Otto.
C. A. Martius.	O. Wallach.
G. Krämer.	F. Hoppe-Seyler.
A. Bannow.	R. Hoffmann.
A. Franck.	A. Lieben.
C. Sarnow.	A. Laubenheimer.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister vorgelegten financiellen Jahresberichtes sind im Laufe der Sitzung die HH. C. Keferstein, C. Sarnow und L. Schad ernannt worden.

Nach angestellter Prüfung theilt Hr. C. Keferstein im Namen der Revisions-Commission mit, dass dieselbe dem Schatzmeister Decharge ertheilt habe, macht aber die Versammlung gleichzeitig darauf aufmerksam, dass die Ausgaben der Gesellschaft die Einnahmen derselben im verflossenen Jahre um mehrere tausend Mark übersteigen.

Nachdem der Schatzmeister die einzelnen Posten seines Jahresberichtes erläutert hat, betont der Vorsitzende, dass der Vorstand den vornehmlich durch das starke Anschwellen der Berichte veranlassten Mehrausgaben der Gesellschaft unausgesetzt seine Aufmerksamkeit schenke und bereits Maassregeln zur Einschränkung derselben getroffen habe. Er fordert gleichzeitig die Beamten der Gesellschaft auf, auch im kommenden Jahre die grösste Sparsamkeit zu üben.

Hr. Jul. Gossmann hebt dann hervor, dass es nach seiner Ansicht gerecht sei, den Beitrag der auswärtigen Mitglieder von 15 auf 20 Mark zu erhöhen.

Auswärtige und einheimische Mitglieder würden in diesem Falle allerdings den gleichen Beitrag bezahlen. Wenn sich nun auch ein höherer Beitrag der einheimischen Mitglieder durch die Vortheile motiviren liesse, welche denselben aus dem Besuch der Sitzungen, sowie aus der Benutzung der Bibliothek erwachsen, so gebe er doch zu bedenken, dass diese Vortheile durch die portofreie Uebersendung der Berichte an die auswärtigen Mitglieder vollständig ausgeglichen werden. Die Ausgaben für Porti seien bei entfernt wohnenden Mitgliedern zuweilen so bedeutend, dass zur Deckung derselben fast der gesammte Jahresbeitrag dieser Mitglieder gebraucht werde.

Der Vorsitzende bemerkt, dass eine Erhöhung der Jahresbeiträge eine Veränderung der Statuten involvire, welche nicht in der heutigen sondern erst in einer späteren General-Versammlung nach vorangegangenen, statutenmässig eingebrachten Anträgen beschlossen werden könne. Die Versammlung werde sicherlich die Bedeutung der von Hrn. Gossmann geltend gemachten Gesichtspunkte würdigen, und der Vorstand sei Hrn. Gossmann zu Dank dafür verpflichtet, dass er die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf diese Punkte gelenkt habe. Er (der Vorsitzende) zweifle nicht daran, dass man aus dem Schoosse der Gesellschaft geeignete Anträge auf Erhöhung der Beiträge stellen werde, wenn die weitere Entwickelung der Gesellschaft dies erheische.

Schliesslich sagt der Vorsitzende, er glaube im Sinne der General-Versammlung zu handeln, wenn er dem bisherigen Präsidenten,

Hrn. Aug. Kekulé, für das lebhafte Interesse, welches er der Gesellschaft stets entgegengebracht habe, an dieser Stelle besonders danke. Auch wolle er nicht unterlassen, den bisherigen Beamten, sowie denjenigen Herren, welche in der heutigen Sitzung als Scrutatoren und Revisoren fungirt haben, für die geleisteten Dienste den Dank der Gesellschaft auszudrücken.

Die Versammlung wird gegen 10 Uhr geschlossen.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

		Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Kassenbestand am 22. December 1877		.	.	4,946	78
Einnahmen.					
Lebenslängliche Beiträge.					
No. 44. J. Adrian Blaikie, Edinburg .	M. 200.00				
- 45. Dr. William Ramsay, Glasgow	200.00				
- 46. R. H. C. Nerile, Lincolnshire .	200.00				
- 47. Dr. Th. H. Norton, Ris b. Paris	200.00				
- 48. Fredr. D. Brown, London . .	200.00				
- 49. H. Forster Morley, München .	200.00				
	M. 1,200.00				
Jährliche Beiträge pro 1878 vom 21. Decbr. 1877 bis 19. Decbr. 1878	M. 24,240.00	25,440	—		
Zinsen					
auf das Gesellschaftsvermögen pro 1878	M. 1,072.50				
auf à conto-Zahlungen zu 6 pCt. an Ferd. Dümmlers Verlagsbuchhandlung . .	696.51	1,769	01		
Diverse.					
Rückvergütung von Uebersetzungskosten	M. 10.00				
Coursdifferenzen bei vom Ausland eingezahlten Beiträgen	20.02	30	02		
Gesammt-Einnahme		.	.	27,239	03
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von: M. 5,000 4½ pCt. Berliner Stadt-Anleihe à 101.90 pCt. incl. Zinsen		.	.	5,133	55
	Summa . .	.	.	37,319	36

Vermögensstand am 19. December 1878.

		Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Baare Kasse.					
Bestand laut Abschluss	M. 1,340.38	.	.	.	.
Bereits pro 1879 gezahlte Beiträge . . .	400.00	.	.	1,740	38
Staats-Papiere (Börsencours vom 18. Decbr. 1878).					
4½ pCt. Berliner Pfandbriefe à 101.40 . .	M. 9,000.00	9,126	—		
4½ pCt. Berliner Stadt-Anleihe à 101.90 .	6,500.00	6,623	50		
5 pCt. Wilhelms-Bahn-Prioritäten der Oberschles. Eisenbahn à 103.50	3,000.00	3,105	—	18,854	50
	Summa . .	.	.	20,594	88

NB. In dieser Summe figuriren M. 9,800 für von 49 Mitgliedern gezahlte, lebenslängliche Beiträge.

Berlin, den 19. December 1878.

Der Schatzmeister:
E. Schering.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" pro 1878.

		Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Ausgaben.					
Rechnung der Ferd. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung	M. 20,164.94				
Porto derselben auf versandte Berichte .	4,047.79	24,212	73		
Redactions-Honorar pro 1878	M. 1,000.00				
Correspondenzen	1,362.00				
Auslagen für die Bibliothek	511.90	2,873	90		
Photographieen der Herren Professoren Oppenheim und Varrentrapp . .	M. 540.00				
hiervon ab gesammelte Beiträge . . .	165.00	375	—		
Diverse Unkosten:					
Porti der Redaction, des Secretariats und der Kasse	M. 497.00				
Drucksachen, Circulaire; ferner Schreibegebühren und kleine Auslagen . . .	1,295 10				
Kosten des Registers pro 1877 . . .	600.00	2,392	10		
Gesammt-Ausgabe		.	.	29,853	73
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von: M. 6,000 4½ pCt. Berliner Stadt-Anleihe à 101.45 pCt. Zinsen		.	.	6,125	25
Kassenbestand am 19. December 1878		.	.	1,340	38
Summa . .		.	.	37,319	36

Für die Richtigkeit:

Karl Koferstein. Dr. C. Sarnow. Dr. L. Schad.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 24 der Statuten am 1. December 1878 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Alexeyeff, Wladimir, St. Petersburg, Münze.
Anderson, Dr. J. H., Ashwelthorpe, Wymondham, Norfolk.
Andreae, Dr. Philipp, Chemiker in K. Michel's Bierbrauerei, Göggingen bei Augsburg.
Aschenbrandt, H., Chem. Univers.-Laboratorium, Göttingen.
Asmus, G. M. R., Haarlemmerstr. 173, Leiden.
Au, Ladislaus, Phys.-chem. Laboratorium, Leipzig.
Averdam, Wilh., Stud. chem., Gothmarstr. 7, Göttingen.
Bässmann, Dr. Rud., Roth's alte englische Apotheke, Hamburg.
Bechi, Guido von, Hochgasse 6, Zürich.
Becker, Ferdin., Universitäts-Laboratorium, Basel.
Bell, Charles J., Jägerstr. 63. III., Berlin W.
Bendix, David, Prince Regent Wharf, Victoria Docks, London E.
Benjamin, Marcus, 117 East, 70th Str., New-York.
Berger, Neue Königstr. 88. II., Berlin N. O.
Berglund, Dr. Emil, Göteborg, Schweden.
Bischoff, Karl, Villa am Steinberg, Würzburg.
Boasson, J. Boas, Chemiker bei Henriet, Romann & Vignoy, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon.
Böcking, Eduard, Chem. Laboratorium der Universität, Würzburg.
Bötsch, Conrad, Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Bonhorst, Carl von, Assistent, Instituto industrial, Lissabon.
Bonet, Magin, Professor, 24 Calle Cabeza, Madrid.
Borchers, Dr. Willy, Hildegardstr. 11, München.
Brauner, Bohuslav, Cand. ph., Chem. Univers.-Laborat., Heidelberg.
Brautlicht, J., Wendeburg bei Braunschweig.
Breuer, Dr. Aug., Chem. Laboratorium, Marburg.
Brumme, Dr. Paul, Zuckerfabrik Stöbnitz bei Mücheln, bei Merseburg.
Bungener, Henry, Meckenheimerstr. 142, Bonn.
Burkhardt, Dr. G. A., Neukirch Egnach, Thurgau.
Calliess, Franz, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Caro, Heinr., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Cohn, Max, Oranienstr. 89, Berlin S.
Cuno, Ehler, Assistent am Polytechnicum, Hannover.
Deckers, P. J., Chem. Univers.-Laborat., Leiden.
Dennstedt, M., Waldemarstr. 64, Berlin S. O.
Denzel, Jul., Uhlandsplatz, Tübingen.
Deutsch, Alfred, Georgenstr. 35, Berlin N. W.
Diehl, Dr. Theod., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Dittler, Fritz, Carlstr. 31, Carlsruhe.
Dornemann, G. W., 190 Rue nationale, Lille.

Drevermann, Dr. Aug., Hoerde i. W.
Dunin von Wasowicz, Dr. M., Chem. Univers.-Laborat., Lemberg.
Eckmann, G., Universitäts-Laboratorium, Upsala.
Eickemeyer, Dr. Karl, Assistent an der Gewerbeschule, Barmen.
Elliot, James F., Georgenstr. 35, Berlin N. W.
Engström, Dr. N., Alnarp, Åkarp (Schweden).
Erzinger, Heinrich, Chem. Fabrik von Frey-Herzog, Aarau.
Eugling, Dr. W., Dirigent der agric.-chem. Versuchs-Station des Land. Vorarlberg, Tisis bei Feldkirch.
Fileti, Dr. Michele, Vicedirettore del' Laboratorio chim. dell' Università, via Panisperna, Rom.
Fischli, H., Assistent am chem. Laborat. des Polytechnicum, Zürich.
Forrer, Karl, pr. Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabr., Offenbach a. M.
Gibbs, Wolcott, Professor, Cambridge, Mass.
Göring, Dr. R., Grüneburgweg 5, Frankfurt a. M.
Götter, Herm., Spittelstr. 25, Carlsruhe.
Goldschmidt, S. A., 142 West 21 th Str., New-York.
Gossmann, Arthur, Meckenheimerstr. 91, Bonn.
Gossmann, Jul., Magdeburgerst. 35, Berlin W.
Graeff, Franz, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Greene, Wm. H., 1812 Greenstr., Philadelphia, Pa.
Grünling, Friedr., Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E.
Gysin, Hans, pr. Adr. Joh. R. Geigy, Basel.
Haas, Gottfried, Domerpfarrg. 4, Würzburg.
Hagen, Ingebricht Severin, Physiol. Institut, Christiania.
Hall, Dr. Lyman B., John Hopkins University, Baltimore, Md.
Hamberger, Paul, Assistent am chem. Univers.-Laborat., Breslau.
Harnack, Dr. Erich, Assist. am pharmakol. Instit., Strassburg i. E.
Harrow, George, Chem. Univers.-Laboratorium, Würzburg.
Hart, Edw., Lafayette College, Easton Pensylvania U. S. A.
Haverbeck, Carl, Chem. Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Heiner, Georg, Speier, Rheinfalz.
Heinzelmann, Dr. G., pr. Adr. Wwe. Placet, Rossmarkt 29/30, Stettin.
Hennis, Wilh., Günther Wagner's Farbenf., Engelsbosnerdamm 67, Hannover.
Hertel, Albert, Stud. chem., Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Herter, Erwin, Assistent am phys.-chem. Laborat., Strassburg i. E.
Heyden, Friedr. von, Fabrikbesitzer, Leipzigerstr., Villa 6, Dresden.
Higgs, Dr. Paget, Woolwich.
Hinteregger, Fr., Assistent an der techn. Hochschule Graz.
Hörmann, O., Assistent am Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36, Berlin.
Horsford, E. N., Professor, Cambridge, Mass.
Humbert, August, Chemiker bei Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach.

Icely, Alexander, Assistent am Univers.-Laborat., Basel.
Ihlée, Dr. Ernst, Zuckerfabrik, Wasserleben, Reg.-Bez. Magdeburg.
Iles, M. Malvern, Fellow of John Hopkins University, Baltimore, Md.
Jacobs, Dr. Erich, Lindenstr. 19, Berlin S. W.
Japp, Dr. Francis R., pr. Adr. Fräul. Joisten, Johanneskreuz, Cölner Chaussee, Bonn.
Jewett, Professor F. F., 12 Nishi Kobai Cho., Suruga Dai, Tokio.
Jourdan, Friedrich, Chem. Univers.-Laborat., Würzburg.
Kallmann, W., Präparator an der K. K. techn. Hochschule, Wien.
Kasantzeff, Gabriel, Chem. Univers.-Laborat., St. Petersburg.
Kirchner, Dr. Rich., Georgenstr. 35, Berlin.
Kissling, Rich., Humboldstr. 130, Bremen.
Klaye, Dr. Albert, Hammerstr. 23, Basel.
Klein von Wisenberg, Wilh., Freiherr, Praterstr. 42, Wien.
Kletzinsky, Vincenz, Prof. und Landesgerichts-Chemiker, Walthergasse 7, Wieden — Wien.
Knublauch, Dr., Chemiker d. Cölner Gas- u. Wasserwerke, Ehrenfeld bei Cöln.
Kodolányi, Victor, Chem. Laborat. des Polytechn., München.
Koller, Dr. Theo., Rector der Kgl. Realschule, Aschaffenburg.
König, Heinr., Bahnhofstr. 8b., Leipzig.
Königs, Dr. E., Handels-Chemiker, Crefeld.
Korschelt, O., Prof. der Chemie an der medic. Schule, Tokio.
Kossel, Albert, Assistent am phys.-chem. Laborat., Strassburg i. E.
Krausser, G., Chemiker, Stockum bei Düsseldorf.
Krecke, Dr. F. W., Chem. Univers.-Laborat., Leiden.
Krüger, Dr. Otto, Teltowerstr. 45, Berlin.
Kunz, Johannes, Chemiker, Oberhelfenswiel bei St. Gallen, Schweiz.
Kupferberg, Dr. Hugo, pr. Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Kurdwanowski, B. von, Chemiker, Boleslawiec, Gouv. Kalisch.
Kuthe, Dr. E., Biendorf in Anhalt.
Landsberg, Ludwig, Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E.
Lange, Conrad, Biedenkopf a. d. Lahn.
Laquai, Georg, Chemist, Anilin Manuf. Co. (Limited) Clifton Junction, Manchester.
Lawrie, Dr. A. D., 480 Shamut Ave, Boston U. S. A.
Lehmann, Arthur, Gewerbeschul-Lehrer, Iserlohn.
Lenz, Dr. Wilh., Corps-Stabs-Apotheker, Neuestr. 23, Münster i. W.
Lepsius, Bernh., Chem. Univers.-Laborat., Göttingen.
Leube, Dr., Apotheker, Ulm.
Leverkus, O., Faulknerstr. 61, Manchester.
Lieven, Dr. Oscar, Cement-Fabrik, Kunda bei Wesenberg, Estland.
Linkmann, Theod., Phys.-chem. Laborat., Leipzig.
Lipp, And., Assistent, Chem. Laborat. des Polytechn., München.
Lippert, Dr. Geo, Vorst. d. Ultramarinfab., Schweinfurt-Oberndorf.

Lippmann, Dr. Edmund O. v., Zuckerfabr., Nagy Surany, Ungarn.
Lischke, Gust., Chem. Univers.-Laboratorium, Würzburg.
Loewer, Dr., Ober-Stabsarzt, Königin-Augustastr. 11, Berlin W.
Lohmann, Apotheker, Thierarzneischule, Berlin N. W.
Love, Ed. G., Assistent, School of Mines, New-York.
Mackenzie, Dr. J. J., Dalhousie College, Halifax NS. (Canada).
Marx, Herm., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Meldola, Raphael, 21 Johnstr., Bedford Row, London.
Merz, Wilh., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Metzges, Georg, Chem. Laboratorium der Universität, Würzburg.
Michel, Alfred, Fabrikbesitzer, Eilenburg.
Moe, Fr., Thalstr. 31 I, Hottingen — Zürich.
Möslinger, Dr. W., Schweidnitzerstr. 40, Breslau.
Möwes, Franz, Prinzenstr. 79, Berlin S.
Morse, Dr. Harmon N., John Hopkins University, Baltimore, Md.
Moser, Dr. James, Unter den Linden 3a. III., Berlin N. W.
Müller, Arthur, Burgstr. 1 III, Leipzig.
Nagel, Arno, Albrechtstr. 12a, Berlin.
Neher, Georg, Chem. Laborat. des Polytechnicums, Zürich.
Neurdenburg, Dr. J. J., Gasfabrik, Leiden.
Nitzsch, Hans, Georgenstr. 35, Berlin N. W.
Noellner, Alex., Ritterstr. 10 II, Leipzig.
Norton, Dr. Sidney A., Prof., Agric. and Mechan. College, Columbus, [Ohio.
Norton, Lewis M., Georgenstr. 35, Berlin. N. W.
Notthaft, Dr. J., pr. Adr. Christ. Notthaft, Sandweg 39, Frankfurt a. M.
Nuys, Dr. Thom. C. van, Professor, State University, Bloomington, [Monroe Co., Indiana.
Offord, James J., Norwich.
Ohlgart, W., Fabrikant, Kehl a. Rh.
Ost, Dr. Herm., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Pecile, Dr. Domenico, Professore, Istituto tecnico, Catania (Sicilien).
Petalozzi, Max, Laboratoire de la faculté des sciences, Lyon.
Petri, Camille, Schwestergasse 15, Strassburg i. E.
Pichler, Adolph, Angerstr. 6 II, Göttingen.
Planta-Reichenau, Dr. A. von, Gabelsbergerstr. 17 III, München.
Plate, Dr. D., Assistent am agric.-chem. Laborat., Kiel.
Polis, Alfred, Grossmandelgasse 19, Heidelberg.
Ponamoroff, Iwan, Assistent am chem. Laboratorium, Odessa.
Poppe, Dr. Fritz, Glauchau, Sachsen.
Posen, Eduard, Chem. Univers.-Laboratorium, Strassburg i. E.
Prelle, Dr. Albert, Oker a. Harz.
Preusse, Dr. C., Stabsarzt, Liesenstr. 1, Berlin N.
Prins Visser, A. A., Chem. Univers.-Laboratorium, Leiden.
Przibylla, Carl, Portland-Cementfabr. „Mercur", Jatznieck i. Vorp.
Rack, G., Chem. Univers.-Laborat., Göttingen.

Ray, Orlando Dennis, Norwich, England.
Reibenschuh, Dr. Ant. Fr., Professor a. d. Realschule, Graz.
Reinhardt, G., stud. chem., Phys.-chem. Laborat. d. Univers., Leipzig
Ricketts, Dr. Pierre de, Professor, School of Mines, New-York.
Roessiger, Arthur, Leibnitzstr. 18, Leipzig.
Romburgh, P. van, Wonkersteeg 8, Leiden.
Rothe, Julius, Georgenst. 35, Berlin N. W.
Romeny, J., Hartenstraat 26, Amsterdam.
Royle, Thomas, The Cedars, West Ham Park, London E.
Rüdiger, Herm., Magister der Pharmacie, Stadlau bei Wien.
Rudzinski-Rudno, Ed. v., Chem. Laborat. d. Univers., Würzburg.
Sachtler, Hermann, Chem. Laborat. der Universität, Würzburg.
Salathé, F., pr. Adr. Hrn. Ventura Christoforo, Vezza d'Oglio, Lombardia.
Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter Handels-Chemiker, Hamburg.
Schack-Sommer, Dr. G., The Newcastle Chem. Works (Limited) Newcastle on Tyne.
Schaertlin, Gottfried, Cand. ph., Hinterer Burgweg 4, Basel.
Schall, Carl, Mittelstr. 16/17, Berlin.
Schindler, Martin, St. Saturnin les, Avignon, Dep. Vaucluse.
Schlieper, Oscar, Barutherstr. 8, Berlin.
Schmidt, Dr. Gust., Hôtel Phönix, Fluntern — Zürich.
Schmidt, Walter, Tauchaerstr. 6b., Leipzig.
Schnapp, Dr. Heinr., Calcar, Rheinprovinz.
Schnutz, Theod., Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Schober, Dr. J. B., Realschule, Amberg.
Schöller, Rich., pr. Adr. L. Baker, 15 Windsor Road, Denmark Hill, [London SE.
Schreiner, Lud., Stud., Univ.-Laborat., Tübingen.
Schrötter, Hugo, Chem. Univers.-Laboratorium, Wien.
Schultze, Dr. Hugo, Prof. u. Director der landw. Versuchs-Station, [Braunschweig.
Schultze, Ludw., Kurstr. 11. I., Berlin C.
Schulz, Rudolf, Chem. Univ.-Laborat., Würzburg.
Schwab, L. C., Assistent a. chem. Laborat. des Athenaeum illustre, Groeneburgwal, Amsterdam.
Schwarz, Dr. H., Professor an der techn. Hochschule, Graz.
Seidel, G., stud. chem., Phys.-chem. Laborat. der Univers., Leipzig
Seidel, Max, Fabrik-Director, Worms a. R.
Senff, Oswald, Calbe a. d. Milde (Altmark).
Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Phys.-chem. Univ.-Laborat., Leipzig.
Seubert, Carl, Assistent am Chem. Laborat. des Polytech., Carlsruhe.
Sieg, Paul, Hauptstr. 155, Heidelberg.
Siepmann, Heinrich, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. B.
Smith, Dr. Edgar F., Assist. a. Chem. Labor. d. Univ. Philadelphia, Pa.

Sonne, Wilh., Chem. Laborat. der Univers., Würzburg.
Spiess, G., Secret. der Kais. Leopold. Carol. Deutsch. Akad. der Natur-
Steimmig, Rud., Buttermarkt 15, Danzig. [forscher, Dresden.
Steinauer, Dr. E., Privatdocent, Alexanderstr. 66, Berlin C.
Stevens, Frederic Rob., Royal College of Engineers, London.
Stiefel, H. C., Chem. Laboratorium, Wiesbaden.
Stromeyer, Aug., Chem. Univers.-Laboratorium, Göttingen.
Stünkel, C., Geismarer Chaussee 4 B, Göttingen.
Sutton, Francis, Norwich, England.
Tatarinoff, Dr. Paul, Chem. Laborat. des Polytechnic., München.
Thanisch, Dr. H., Berncastel a. d. Mosel.
Traun, Dr. H., Marienthal bei Wandsbeck i. Holstein.
Typkociner, Heinr., Wilhelmstr. 2, Tübingen.
Valente, Dr. L., Istituto chimico, Via Panisperna, Rom.
Velden, Dr. Ad., pr. Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln.
Ventura, C., Analyt. Laborat. des Polyt., Oberstass-Zürich.
Vischer, S., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Völker, Dr. O., Wotic i. Böhmen.
Voorhees, Herm., Rennselaer Polytechn., Troy, New-York.
Waddell, Dr. H., Norwich (Tombland), Engl.
Wagner, Dr. Rich., Assistent am agric.-chem. Laborat., Kiel.
Weidel, Dr. Hugo, I. Chem. Univers.-Laborat., Währingerstr. 10,
Weiss, Dr., Apotheker; Ludwigshafen a. R. [Wien IX.
Weiss, Bernhard, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Wells, James, S. C., Assistent, School of Mines, New-York.
Werner, E., Universitäts-Laboratorium, Odessa.
Widmann, Dr. O., Univers.-Laboratorium, Upsala.
Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 35, Berlin.
Winther, Dr. A, Wellingore, Grantham, Engl.
Wischnegradsky, Alexis, Chem. Laborat. d. Univ., St. Petersburg.
Wittlinger, Dr. C., Speyer.
Wolff, Walter, Georgenstr. 35, Berlin. [Institut, München.
Wolffhügel, Dr. Gust., Privat-Docent und I. Assistent am hygien.
Wolkenhaar, Dr. Otto, Apotheker, Leer in Ostfriesland.
Zander, Otto, Chem. Universitäts-Laboratorium, Greifswald.
Zeitschel, Dr. Emil, Marburg i. H.
Zirnité, Dr. Georg, Landw. Versuchs-Station, Altmorschen.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Nekrolog.

Anton Fleischer.

Die junge, aufblühende Universität zu Klausenburg (Siebenbürgen) hat einen ihrer besten Männer, die ungarische Nation einen der strebsamsten und tüchtigsten ihrer jüngeren Chemiker, dessen Namen auch ausser den Gemarkungen der Nation sich einen ehrenvollen Ruf erworben, verloren. Möge es mir, als einem vieljährigen Freunde und Collegen des Dahingeschiedenen vergönnt sein, in diesen Blättern einige Worte der Erinnerung für ihn niederzulegen.

Anton Fleischer wurde am 19. Juli 1845 zu Kecskemét in Ungarn von israelitischen Eltern geboren. In seiner Vaterstadt absolvirte er an dem dortigen reformirten Gymnasium die vier untern Klassen mit ausgezeichnetem Erfolg. Schon während dieser seiner ersten Studien musste der Knabe, in dem seine Lehrer ungewöhnlich reiche Fähigkeiten entdeckten, mancherlei Zurücksetzungen erfahren, die den an Kenntnissen seinen Mitschülern weit überlegenen tiefverletzten.

Als daher im Jahre 1860 durch königl. Erlass, die bis dahin den Israeliten verschlossene Laufbahn der Pharmacie eröffnet wurde, entschloss sich der damals fünfzehnjährige Knabe der Bildungsanstalt, in der ihn so manche Unbill getroffen, den Rücken zu kehren und sich der Pharmacie zuzuwenden. Er trat am 1. August 1860 in eine der Apotheken seiner Vaterstadt als Lehrling ein, woselbst er bis Juli 1863 verblieb. Von da an bis zum 15. September 1864 suchte er seine Kenntnisse theils in Budapest, theils in Steyer zu erweitern und bezog hierauf im Herbst 1864 die Universität zu Wien, woselbst er zwei Jahre lang eifrig den pharmaceutischen Studien oblag und 1866 den Grad eines Magisters der Pharmacie erlangte. Während seiner zweijährigen Universitätsstudien hatte er Gelegenheit, die Vorträge Redtenbachers über Chemie zu hören und die Anfangsgründe der chemischen Analyse sich anzueignen.

Wie so viele vor ihm durch die fesselnden und anregenden Vorträge Redtenbacher's von ihrer Laufbahn abgelenkt und dem chemischen Studium zugeführt wurden, so erging es auch dem Dahingeschiedenen.

Mit unermüdlichem Eifer suchte er von nun an seine chemischen Kenntnisse zu vervollständigen, was er auch während eines Jahres

wo wir ihn als Leiter einer Apotheke in Wieselburg finden, in seinen freien Stunden rastlos anstrebte. Doch auch in dieser seiner Stellung hatte er vielen Chicanen von Seiten des sanitäts-ärztlichen Personales in Folge confessioneller Unduldsamkeit zu begegnen. Hierdurch erbittert und in Folge des Entschlusses, der nach und nach in ihm gereift war, sich vollständig dem Studium der Chemie zu widmen, entsagte er der Pharmacie ganz und bezog von Neuem das Gymnasium seiner Vaterstadt, woselbst er nach einem Jahre das Zeugniss der Reife erlangte. Hiermit ausgerüstet, bezog er die Hochschule zu Budapest, an der er sich nun ganz der Chemie widmete Im Jahre 1868 wurde er zum Doctor promovirt. Von da an, bis zum Jahre 1872 bekleidete er die Stelle eines Assistenten am neuen chemischen Universitäts-Laboratorium unter der Leitung des Prof. Than. In diese Zeitperiode fällt auch seine schöne Arbeit über das Isosulfocyankalium, sowie die Untersuchung über die Wirkung des übermangansauren Kalis auf Weinsäure und andere organische Säuren.

Im Jahre 1872 wurde Fleischer zum ord. Professor der in's Leben gerufenen Universität zu Klausenburg ernannt. Die hohe Regierung genehmigte seine Bitte, vor Antritt seiner Professur ein Jahr lang in Bonn studiren zu dürfen. Dass er hier in der Wirkungssphäre des grossen Lehrers einen kräftigen, geistigen Anstoss erhielt, braucht kaum gesagt zu werden. Er hatte sogar das Glück, an der Seite Prof. Kekulé's und mit ihm gemeinschaftlich zu arbeiten und einige Arbeiten über Oxycymol, sowie über Carvol und Carvacrol zu publiciren.

Reich ausgerüstet mit Kenntnissen und Erfahrungen, die er während seiner Hinreise auch in Laboratorien anderer Universitäten gesammelt, kehrte er Ende 1873 auf seinen, von der Regierung ihm übertragenen Posten nach Klausenburg zurück. Im Anfange hatte er mit der Einrichtung des neuen chemischen Laboratoriums, wobei die gesammelten Erfahrungen nicht unverwerthet blieben, vollauf zu thun; doch bald ging die Arbeit rüstig vorwärts, und während der kurzen Zeit, in der es Fleischer vergönnt war, in Musse der chemischen Forschung zu obliegen, gelang es ihm, trotzdem dass beinahe seine gesammte Zeit durch Vorlesungen und durch die Oberaufsicht im Laboratorium absorbirt wurde, zahlreiche und interessante Resultate zu erreichen, die von seinem ernsten Streben Zeugniss ablegen.

In Folge solch' angestrengter Thätigkeit in einem ungenügend ventilirten Arbeitsraume, litt seine ohnehin nicht sehr kräftige Gesundheit merklich, worauf schon seine fahle Gesichtsfarbe hindeutete.

Am 20. November vorigen Jahres erkrankte Fleischer in Folge einer Erkältung am Typhus, und am 27. November ging der erst 34 jährige Mann zur ewigen Ruhe.

Zwei Tage darauf wurden Fleischer's irdische Reste in seiner Vaterstadt Kecskemét zu Grabe getragen. Seine Collegen, sowie seine Schüler geleiteten im feierlichen Lichtschein brennender Fackeln den so früh dahingeschiedenen Forscher auf dem letzten Wege zum Bahnhof der jungen Universitätsstadt. Ehre seinem Andenken!

A. Steiner.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Januar 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

H.

I.

J.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Register der Patente.

A. Autorenregister.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

B. Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

H.

K.

L.

M.

N.

T.

U.

V.

W.

Z.

Berichtigungen zu Jahrgang IX.

Seite 381, Zeile 5 v. o. lies: „$C_{14}H_6BaO_4 . H_2O - H_2O$“ statt „$C_{14}H_6BaO_4 . 2H_2O - 2H_2O$“.
- 1409, - 7 v. u. lies: „86“ statt „56“.
- 1410, - 6 v. o. ist einzuschalten: „Schmp. 119.5—120°“.

Berichtigungen zu Jahrgang X.

Seite 1557, Anmerkung, Zeile 1 v. u. lies: „Alkalien“ statt „Säuren“.
- 1559, - 14 u. 15 v. o. lies: „von denen die letztere alsbald . . . zerfällt“ statt „welche alsbald . . . zerfallen“.
- 2098, - 16 v. o. lies: „$C_{14}H_{14}N_2$“ statt „$C_{14}H_{12}O_2$“.
- 2098, - 18 v. o. lies: „7.06“ statt „8.06“.
- 2155, - 24 v. o. lies: „2 Mol. SO_3“ statt „1 Mol. SO_3“.
- 2161, - 17 v. o. lies: „$C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$“ statt „$C_{21}H_{20}N_2O + H_2O$“.

Berichtigungen zu Jahrgang XI.

No. 1, Seite 151, Zeile 18 v. o. lies: „Kohlenwasserstoffe“ statt „Kohlenhydrate“.
- 2, - 224, - 7 v. o. lies: „Bromäthyltoluols“ statt „Aethyltoluols“.
- 2, - 224, - 13 v. o. lies: „irgend“ statt „Agens“.
- 2, - 227, - 7 v. o. lies: „  “ statt „  “.
- 2, - 229, - 12 v. o. lies: „Reactionen“ statt „Reaction“.
- 2, - 230, - 2 v. u. lies: „22.73“ statt „23.73“.
- 2, - 233, - 17 v. u. lies: „Dioxybenzoësäuren“ statt „Dioxybenzoësäure“.
- 2, - 235, - 10 v. u. lies: „1 pro mille“ statt „1 pCt“.
- 2, - 257, - 20 u. 22 v. o. lies: „Parachlorbenzylchlorid“ statt „Parachlorbenzylbromid“.
- 3, - 291, - 8 v. u. lies: „58.6 u. 57.8“ statt „68.6 u. 67.8“.
- 3, - 297, - 8 v. u. lies die Formel: „$C_{27}H_{18}N_4O . 2HCl . PtCl_4$“.
- 3, - 311, - 15 v. u. lies: „Gintl“ statt „Ginse“.
- 3, - 338, - 16 v. o. lies: „das“ statt „den“.
- 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“.
- 4, - 418, - 9 v. o. lies: „welcher nämlich“ statt „welche von ihnen“.
- 4, - 418, - 14 v. o. lies: „PNa_2HO_4“ statt „PNa_2OH_4“.
- 4, - 419, - 17 v. o. lies: „durch die, unter“ statt „der unter“.

No. 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“.
- 5, - 485, - 1 v. u. in der Columne unter SE lies: „(64)“ statt „(61)“.
- 5, - 486, - im Juni 1875 ist bei SE auf 1 □M. gefallen an H_2O_2: „0.244“ statt „2.244“.
- 5, - 487, - im Juli 1874 ist ohne Rücksicht auf Windrichtung auf 1 □M. gefallen an H_2O_2: „26.944“ statt „26.984“.
- 5, - 490, - 2 v. o. lies: „Wasserstoffhyperoxyd“ statt „Wasserstoff“.
- 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.
- 5, - 522, - 6 v. o. lies: Prud'homme“ statt „Proudhomme“.
- 6, - 561, - 19 v. u. lies: „colorimetrisch“ statt „calorimetrisch“.
- 6, - 562, in der Ueberschrift über der letzten Columne der Tabelle A. lies: „Cbcm.“ statt „Cc.“.
- 6, - 565, - 8 v. u. ebenso.
- 6, - 566, - 12 v. u. } lies: „Cbcm“ statt „Cc“.
- 6, - 566, - 2 v. u. }
- 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.
- 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“.
- 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, - 827, - 20 v. u. lies: „23.78“ statt „22.75“.
- 8, - 873, - 26 v. o. lies: „nahestehende“ statt „nachstehende“.
- 8, - 876, - 9 v. u. ist nach „Schichten“ einzuschalten: „des Erdbodens“.
- 8, - 911, - 19 v. o. lies: „ganz unwahr-“ statt „ganz wahr-“.
- 8, - 912, - 4 v. u. ist „nicht“ zu streichen.
- 8, - 959, - 2 v. o. lies: „Schwefelharnstoff“ statt „Schwefelkohlenstoff“.
- 8, - 960, - 12 u. 13 v. u. lies: „unterschwefligsaurem“ statt „unterschwefelsaurem“.
- 8, - 962, - 18 v. u. lies: „Dicyandiamin“ statt „Dicyanamin“.
- 8, - 967, - 2 v. u. lies: „$CuSO_4$“ statt „$CaSO_4$“.
- 8, - 986, - 7 v. u. lies: „$(CH_3)_2 . COH . C . (CH_3)_2$“ 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“.
- 8, - 997, - 17 v. u. lies: „Malétra“ statt „Malétro“.
- 8, - 1002, - 3 v. o. lies: „Walzen“ statt „Wasser“.
- 9, - 1007, - 14 v. u. lies: „Phosphor“ statt „Jod“.
- 9, - 1019, - 17 v. o. lies: „$C_{15}H_{11}AgO_3$“ statt „$C_{15}H_{13}AgO_4$“.
- 9, - 1030, - 9 v. u. lies: „Montsouris“ statt „Monsouris“.

No. 9, Seite 1031, Zeile 4 v. u. lies: „meist" statt „nicht".
- 9, - 1033, - 10 v. o. lies: „angeführten" statt „ungeführen".
- 9, - 1033, - 12 v. o. ist vor „Salpetersäure" „verdünnte" einzuschalten.
- 9, - 1034, - 20 v. o. lies: „platte" statt „glatte".
- 9, - 1051, - 15 v. u. lies: „ich" statt „ist".
- 9, - 1057, - 10 v. u. lies: „332" statt „53".
- 9, - 1075, - 2 v. o. lies: „massigen" statt „mässigen".
- 9, - 1075, - 18 v. o. ist vor „der vorausgehenden" „von" einzuschalten.
- 9, - 1076, - 8 v. o. lies: „90 pCt." statt „90 Gr."
- 10, - 1152, - 15 v. u. lies: „... sowohl unter den von Chapman u. Thorp, als unter den von mir ..."
- 10, - 1153, - 19 u. 20 v. u. lies: „Unzulässigkeit" statt „Unzuverlässigkeit".
- 10, - 1154, - 14 v. o. lies: „Hüfner" statt „Hübner".
- 10, - 1154, Anmerkung [2]), Zeile 2 v. u. lies: „Zeller und Hüfner" statt „Heller und Hübner".
- 10, - 1199, - 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".
- 10, - 1252, - 13 v. o. lies: „$C_3 H_7 Br$" statt „$C_3 H_7 Br_2$".
- 10, - 1254, - 19 v. o. lies: „und Butter-" statt „oder Butter-".
- 10, - 1257, - 20 v. o. lies: „$C_3 H_5 Br$" statt „$C_3 H_6 Br_2$".
- 10, - 1258, - 20 v. o. lies: „0.795" statt „0.796".
- 10, - 1258, - 18 v. u. lies: „0.712" statt „0.702".
- 10, - 1262, - 10 v. o. lies: „(+)" statt „(t)".
- 10, - 1263, - 10 v. u. lies: „J" statt „G".
- 10, - 1264, - 17 v. o. lies: „gegen" statt „wegen".
- 10, - 1267, - 4 v. u. lies: „sabadilla" statt „saberdilla".
- 11, - 1325, - 11 v. o. lies: „F. W. Clarke" statt „J. W. Clarke".
- 12, - 1412, - 2 v. u. lies: „275°" statt „295°".
- 12, - 1412, - 18 v. u. lies: „Krafft" statt „Kraff".
- 12, - 1453, - 26 v. o. lies: „aus der Lösung" statt „aus ..... Erkalten".
- 12, - 1453, - 4 v. u. lies: „in heissem Wasser leichter, und in Alkohol" statt „in heissem Wasser, sowie in Alkohol".
- 12, - 1454, - 5 v. o. lies: „Die aus Alkohol umkrystallisirte" statt „Die ... gereinigte".
- 12, - 1458, - 7 v. u. lies: „$C_{25} H_{26} O_9$" statt „$C_{25} H_{26} O_8$".
- 12, - 1460, - 12 v. u. lies: „O_7" statt „O_9".
- 13, - 1520, - 14 u. 15 v. o. lies: „$\overset{a}{77.86}$ $\overset{b}{77.83}$ $\overset{c}{77.93}$" statt „$\overset{a}{78.83}$ $\overset{b}{78.81}$ $\overset{c}{78.91}$".
- 13, - 1529, - 21 v. o. lies: „umändert" statt „unverändert".
- 13, - 1535, - 15 v. o. ist hinter „Alkohol" einzufügen: „und in Aether, ziemlich leicht, in heissem Wasser nur wenig, in kaltem fast".
- 13, - 1542, - 8 u. 5 v. u. lies: „Guibourt" statt „Guibonet".
- 13, - 1543, - 19 v. u. lies: „mit heissem Alkohol" statt „mit heissem Wasser".
- 13, - 1548, - 16 v. o. lies: „Poelé" statt „Poclé".
- 13, - 1616, - 11 v. o. lies: „Diacetyldioxyanthrachinon (Diacetylanthrarufin)" statt „Diacetyldioxyanthrarufin".
- 13, - 1621, - 8 v. u. lies: „$C_6 H_{14} O_6$" statt „$C_6 H_{14} O_7$".
- 13, - 1636, - 1 v. o. lies: „satt" statt „fast".
- 13, - 1690, - 8 v. u. lies: „Süssholzwurzel" statt „Nussholzwurzel".
- 13, - 1692, - 8 v. o. lies: „weingeistigem" statt „ammoniakalischem".
- 13, - 1695, - 19 v. u. setze „tri" zwischen „Pyro" und „wein" und zwischen „Carbopyro" und „wein".

No. 13, Seite 1695, Zeile 12 v. u. lies: „Pyrotriweinsäure“ statt „Pyroweinsäure“.
- 13, - 1696, - 1 v. o. lies: „Siguira“ statt „Suguird“.
- 13, - 1696, - 8 v. o. lies: „ein constantes“ statt „eine constante“.
- 14, - 1759, - 24 v. o. lies: „noch nicht“ statt „noch“.
- 14, - 1761, - 20 v. o. lies: „N“ statt „C“.
- 14, - 1761, - 29 v. o. lies als Unterschrift „B“.
- 14, - 1830, - 10 v. u. lies: „sehr leicht löslich“ statt „unlöslich“.
- 14, - 1834, - 15 v. u. lies: „Davy“ statt „Dary“.
14, - 1837, - 8 v. o. lies: „Keuper“ statt „Kupfer“.
- 14, - 1848, - 8 u. 9 v. o. ist hinter „Verbindung“ einzuschalten „und der zusammengesetzten Aether“.
- 14, - 1845, - 17 v. o. lies: „Kohlenwasserstoffs“ statt „Kohlenstoffs“.
- 14, - 1858, - 2 v. u. lies: „Siguira“ statt „Luguira“.
- 16, - 1974, - 18 v. o. lies: „Petroleum“ statt „Alkohol“
- 18, - 2187, - 16 v. u. lies: „28876“ statt „28276“.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Verzeichniss

der

Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft

am 1. Januar 1879.

A. Ehren-Mitglieder.

Bunsen, R., Geh. Hofrath, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen (erwählt 13./1. 1868).
Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 12./12. 1869).
Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg (erw. 12./12. 1869).
Brodie, Bart. B. C., F. R. S., Brokham Warren, Reigate, London (erwählt 15./12. 1873).
Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom (erwählt 15./12. 1873).
Frankland, Prof. Ed., F. R. S., 14 Lancaster Gate, Hyde Park, London (erwählt 15./12. 1873).
Fresenius, Dr. R., Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).
Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel (erwählt 15./12. 1873).
Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W. C. (erwählt 15./12. 1873).
Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 15./12. 1873).
Zinin, Professor N., Mitglied der Kais. Akademie der Wissenschaften, Petersburg (erwählt 15./12. 1873).
Kirchhoff, G., Professor u. Geh. Regierungsrath, Margarethenstr. 4, Berlin (erwählt 21./12. 1877).
Stenhouse, Dr. J., 17 Rodney-Str., Pentonville, London (erwählt 21./12. 1877).

B. Lebenslängliche Mitglieder.

Abel, Prof. F., F. R. S. Royal Arsenal, Woolwich S. E.
Barker, Dr. G. F., Prof., University of Pensylvania, Philadelphia, Pa.
Beilstein, Prof. F., Technolog. Institut in St. Petersburg.
Blaikie, J. Adrian, 9 Palmerston Road, Einburg.
Bolton, Dr. H. C., Prof., Trinity College, Hartford, Conn.
Borodin, A., Prof. a. d. med.-chir. Academie in St. Petersburg.
Brown, A. Crum, Prof., University Edinburgh.
Brown, Frederic, London, 83 Adelaide Road, Haverstock Hill.
Brüning, Dr. A., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Chandler, E. F., School of Mines, corn. 49 Str. and 4th ave, New-York.
Coppet, Dr. L. C. de, Villa Irène, Aux Baumettes, Nice, Alpes maritimes, France.
De la Rue, Dr. Warren, F. R. S. 110 Bunhill Row, London E. C.
Ferguson, John, Prof., University, Glasgow.
Forster Morley, München, Univers.-Laborat., Arcis-Str. 1, (ausserordentliches Mitglied).
Fritzsche, Dr. Theodor von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a./M.
Girard, Ch., 20 Rue des écoles, Paris.
Groves, Ch. E., Upper Kennington Lane 80; London S. E.
Gundelach, Dr. Carl, Fabrikdirector, Mannheim.
Harcourt, A. Vernon, Prof. F. R. S., Christchurch College, Oxford.
Hauchecorne, W., Bergrath, Enkeplatz 4, SW. Berlin.
Hofmann, Prof. Dr. A. W., Geh. Reg.-Rath, Dorotheenstrasse 10, NW. Berlin.
Jobst, J., Firma Friedr. Jobst, Stuttgart.
Kinch, Edw., Agricultural College, Home Departement, Tokio, (Japan).
Kurbatow, Apollo, Assist. am technol. Institut in St. Petersburg.
Letts, E. A., Prof., University College, Bristol, England.
Lieben, Dr. A., Prof. a. d. Universität; Wien IX, Wasagasse 9.
Lucius, Dr. E., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Mendelejeff, Prof. D., Universität, St. Petersburg.
Meusel, Dr. E., Liegnitz, Piastenstr. 3.
Müller, Dr. H., F. R. S., 110 Bunhill Row, London E. C.
Napier, A. S., Alderley Edge near Manchester.
Nerile, R. H. C., Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England, (ausserordentliches Mitglied).
Norton, Dr. Th. H., Ris près Paris.
Pedler, A. L., Prof. of Chemistry, Presidency College, Calcutta E. I.
Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow, (England).
Preyer, Dr. W., Prof., Universität Jena.
Ramsay, Dr. Will., 11 Ashton Terrace, Dowanhill, Glasgow.

Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., Owens College, Manchester.
Russel, Dr. W. J., Prof., F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. Jones Wood, London.
Salter, Mortyn J., 112 Forestroad, Dalston, London.
Schickendanz, Prof. Friedr., Hüttenwerk Pilliade, Argent. Republik.
Schiff, Dr. Hugo, Professor, Laboratorio di Chimica dell' Università, Turin.
Schöller, Caesar, per Adr.: Rud. Schöller, Zürich.
Siermann, Dr. E., Pommerensdorf bei Stettin.
Thorp, Will., 39 Sandringham Road, Kingsland, London E.
Völker, Prof. A., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London.
Walker, J. Friedr., M. A., Sidney College, Cambridge, England.
Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester.
Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch Str. 7, London E. C.

C. Einheimische Mitglieder.

1. Ordentliche.

Arzruni, Dr. A., Privat-Docent a. d. Univ., Köthenerstr. 26a. W.
Ascher, Dr. M., Lindenstr. 41 II. SW.
Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74. SW.
Bannow, Dr. A., Köpnickerstr. 167 I. SO.
Baswitz, Dr. M., Neue Friedrichstr. 39. C.
Baumann, Professor Dr. E., Physiolog. Institut, Dorotheenstr. NW.
Bendix, Joseph, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Berger, F., Neue Königstr. 88 II. NO.
Beringer, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Sophienstr. 1a.
Beringer, Dr. E., Charlottenburg, Sophienstr. 1a.
Biedermann, Dr. Rud., Kesselstr. 7. N.
Bischoff, Dr. C., Saarbrückerstr. 13 II. N.
Blumenthal, Dr. M., Grossbeerenstr. 26 II. SW.
Braun, Dr. O., Fabrikant, Schöneberger Ufer 33. W.
Brix, Dr. W., Charlottenburg, Berlinerstr. 14 II.
Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I. W.
Byk, Dr. H., Kastanien-Allee 10. N.
Cohn, Dr. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. W.
Cohn, Max, Oranienstr. 89 II. S.
Darmstädter, Dr. L., Charlottenburg, Salzufer 8.
Dechend, Dr. F. von, Deutsche Reichsbank. W.
Delbrück, Dr. Max, Dorotheenstr. 38/39. NW.
Dennstedt, M., Waldemarstr. 64. SO.
Deutsch, Alfred, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 35. NW.
Doebner, Dr. O., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Drehschmidt, H., Chemiker der städt. Gaswerke, Müllerstr. 184a. N.

Dulk, Dr. S., Assistent am Laboratorium der Geolog. Landesanstalt, Anhalterstr. 3. SW.
Eichhorn, Professor H., Dorotheenstr. 38/39. NW.
Elliot, James F., Oranienstr. 90. SW.
Erdmann, Dr. E. O., Docent, Schmidstr. 18. SO.
Fieberg, Dr. E., Philippstr. 24 II.
Finkener, Dr. R., Professor, Flottwellstr. 14. W.
Förster, Dr. Otto, Tiekstr. 2 III. N.
Franck, Dr. A., Leibnitzstr 80., Charlottenburg.
Frerichs, Dr. med. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 5. NW.
Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160. W.
Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 2/4. N.
Gabriel, Dr. S., Auguststr. 60 II. N.
Genz, Dr. B., Köpnickerstr. 142 II. SO.
Geyger, Dr. A., Chem. Fabrik am Wiesen-Ufer v. d. Schles. Thor. SO.
Giesel, Dr. F., Christinenstr. 35 I. N.
Goldschmidt, Carl, Stud., Tempelhofer Ufer 9. SO.
Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91. SW.
Gossmann, Jul., Charlottenstr. 77.
Grodzki, M., Schlesischestr. 13/14. SO.
Gröner, J., Fabrikbesitzer, Köpnickerstr. 74. SO.
Hallock, Ed. J., Charlottenstr. 36 III.
Hammerbacher, Dr. Fr., Kgl. Porzellan-Manufactur, Thiergarten.
Heller, Dr. Alwin, Weissenburgerstr. 6. N.
Herrmann, C., Melchiorstr. 35 I. SO.
Herzfeld, Herm. Dr. ph., Oranienburgerstr. 31. N.
Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenburg.
Hoermann, Dr. J., Lustgarten 3. C.
Hörmann, O., Assistent am organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 35. C.
Hoffmann, Dr. M., Köpnickerstr. 7 I. SO.
Holtz, J. F., Director d. chem. Fabrik (v. E. Schering), Fennstr. 11/12. N.
Hüssener, Dr. H., Frobenstr. 13 III.
Jacobsen, Dr. E., Müllerstr. 171. N.
Jaeger, Dr. J. H., Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Jaffé, Dr. B., Königgrätzerstr. 26. SW.
Janke, J., Königl. Charité. NW.
Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. NW.
Keferstein, C., Kaufmann, Lindenstr. 3. SW.
Kempf, Dr. Th., Müllerstr. 170 part. N.
Kerl, Dr. B., Professor a. d. Bergakademie, Kurfürstenstr. 43. W.
Kirchner, Dr. Rich., Niederschönweide bei Köpenick.
Koenigsberger, Alfried, Apotheker, Lützower Ufer 2. W.
Koerner, Dr. Georg, Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Krämer, Dr. G., Schlesische Str. 15/16. SO.

Krüger, Dr. Otto, Teltowerstr. 45 I. SW.
Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 26. SW.
Landshoff, Ludwig, Dr. phil., Bellevuestr. 12. W.
Laufer, Dr. Ernst, Kgl. Geolog. Landesanstalt, Anhalterstr. 3. SW.
Leo, Hans W., Pionierstr. 20 I.
Lepsius, Bernh., Georgenstr. 35. NW.
Liebermann, Dr. C., Prof. an d. Gew.-Akad., Matthäikirchstr. 29. W.
Liebreich, Dr. O., Professor a. d. Universität, Louisenstr. 25. NW.
Lincke, Paul, Stralauerstr. 54. O.
Lindhorst, Dr. Rich., Kürassierstr. 14. SW.
Loewer, Dr., Ober-Stabsarzt, Königin-Augustastr. 11 I. W.
Lohmann, Apotheker, Thierarzneischule. NW.
Lohse, Dr. E., Jägerstr. 46. W.
Marasse, Dr. S., Schönebergerstr. 16. W.
Martius, Dr. C. A., Fabrikbesitzer, Vossstr. 28 W.
Melms, Dr. F., Chem. Fabrik, v. d. Stralauer Thor. O.
Mendelssohn-Bartholdy, Dr. P., Fabrikbes., Wilhelmstr. 90. W.
Meyer, E., Director, Dr., Köpenick.
Meyer, Gust., Assistent am anorg. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Meyer, Dr. P., Bellevuestr. 12. W.
Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. 134a. W.
Moser, Dr. James, Unter den Linden 3a. III. NW.
Moewes, Franz, Prinzenstr. 79. S.
Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 part. W.
Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8. W.
Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27. SO.
Munk, Dr. H., Professor, Kronprinzenufer 2. NW.
Münke, Dr. R., Louisenstr. 58.
Nagai, Nagajosi, Georgenstr. 34/36. NW.
Nagel, Arno, Albrechtstr. 12a.
Oppermann, Dr., Charlottenburg, Leibnitzstr. 87.
Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmstr. 43. S.
Paul, Dr. Richard, Neue Wilhelmstr. 9 I rechts. NW.
Petri, Dr. F., Melchiorstr. 30 II. SO.
Pfaff, Dr. Siegfried, pr. Adr. Kunheim's Chemische Fabrik, Bergmannstr. 2. SW.
Philipp, Dr. Jul., Landsbergerstr. 18a. NO.
Pinner, Dr. A., Prof. an der Universität und an der Thierarzneischule, Philippstr. 13. NW.
Preusse, Dr. C., Stabsarzt, Liesenstr. 1. N.
Pringsheim, Professor N., Bendlerstr. 13. W.
Proskauer, Bernh., Chemiker, Artilleriestr. 26 III. N.
Rammelsberg, Dr. C., Professor, Kleinbeerenstr. 6 III. SW.

Rasenack, Dr. P., Johannisstr. 14a. III. N.
Rathke, Carl, Apotheker, Alexandrinenstr. 41. S.
Reichenheim, Dr. G., Fabrikbesitzer, Burgstr. 16. C.
Reichert, G., Fabrikbesitzer, Hagelsbergerstr. 6. SW.
Reimann, Dr. M., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr. O.
Reimer, Dr. Carl, Hafenplatz 3. SW.
Richter, R., Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg.
Rohrbeck, Dr. Herm., Königgrätzerstr. 112. SW.
Rothe, Julius, Georgenstr. 35. NW.
Rüdorff, Dr. F., Professor, Annenstr. 58. SO.
Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Erkner bei Berlin.
Salkowski, Dr. E., Professor im Patholog. Institut der Kgl. Charité.
Salzmann, Dr. M., Kurfürstenstr. 170. W. [NW.
Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellan-Manufactur im Thiergarten. W.
Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a. NW.
Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, a. d. Treptower Brücke. SO.
Schädler, Dr. C., Puttkammerstr. 13. SW.
Schäffer, Dr. L., Invalidenstr. 94. NW.
Schall, Carl, Georgenstr. 34. NW.
Scheibler, Dr. C., Alexandrinenstr. 24. SW.
Schellbach, Dr. C. W. P., Langestr. 31. O.
Schellbach, Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstr. 21.
Schering, Ernst, Commerzienrath, Fennstr. 11/12. N. [NW.
Schlieper, Oscar, Barutherstr. 8. SW.
Schneider, Dr. E. R., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 25. NW.
Schotten, Carl, Georgenstr. 34. NW.
Schrohe, Dr. A., Friedrichsgracht 37. C.
Schultze, Ludw., Markthalle C III bei Pfister. N.
Schwalbe, Dr. B., Professor, Albrechtstr. 12a part. NW.
Schwanneke, Dr., Landsbergerstr. 33. NO.
Schwebel, Paul, stud. ph., Lützower Ufer 18. W.
Seelig, E., Wasserthorstrasse 66 III.
Seger, Dr. H., Charlottenburg, Lützowstr. 14a.
Seligsohn, Dr. M., Alexandrinenstr. 36. S.
Sell, Dr. E., Professor a. d. Universität, Marktballen A. NW.
Siemens, Dr. Werner, Markgrafenstr. 94. SW.
Sonnenschein, Dr. F. L., Prof. an der Universität, Klosterstr. 72. C.
Steinauer, Dr. E., Privat-Docent, Alexanderstr. 66. C.
Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesischestr. 31. SO.
Tiemann, Dr. Ferd., Privat-Docent, Universitäts-Laborat., Georgen-
Tobias, G., Planufer 14 II. SW. strasse 34. NW.
Vogel, Dr. H., Prof. a. d. Gewerbe-Akademie, Steglitzerstr. 21. W.
Wahnschaffe, Dr. Felix, Anhalterstr. 3 II. SW.
Websky, Prof. C. F. M., Königin-Augustastr. 34. W.

Weyl, Dr. W., Brücken-Alle 39. NW.
Wichelhaus, Dr. H., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 33. NW.
Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 35. NW.
Windecker, Dr. L., Kottbuserstr. 14. SO.
Wolff, Walther, Georgenstr. 35. NW.
Ziureck, Dr. O., Oranienstr. 127. S.
Zwick, Dr., Städt. Schulinspector, Schlegelstr. 27 I. N.

2. Ausserordentliche.

Allert, Rud., Georgenstr. 34/36. NW.
Beer, Alexander, Jerusalemerstr. 18. C.
Behrend, Dr. Ludwig B., v. d. Heydtstr. 12. W.
Blügel, Dr. Alfr., Schönebergerstr. 6 II. W.
Christiani, Dr. med., Arthur, Kurfürstenstr. 43. W.
Gill, Clarendon Ernest, Dr. M., Georgenstr. 34/36. NW.
Goldschmidt, Anton, Dorotheenstr. 49. NW.
Griessmeyer, Dr. V., Privat-Docent, Grenadierstr. 24 II. C.
Haege, Theod., Neue Friedrichstr. 106. C.
Hale, Albert C., Georgenstr. 35. NW.
Hamburger, Siegfried, Alexanderstr. 29. C.
Heinecke, Albert, Fehrbellinerstr. 84. N.
Kahlbaum, A. Wilh., Commerzienrath, Schlesischestr. 13/14. SO.
Koppe, Paul, Linkstr. 33/34. W.
Levy, Siegmund, Breitestr. 1. C.
Magatti, Guiseppi, Georgenstr. 35. NW.
Myers, John A., Oranienstr. 108, Hof links III. SW.
Müller, Albrecht, Wilhelmstr. 19 II. W.
Natanson, Stanislaw, anorg. Laborat. d. Gew.-Akad., Klosterstr. 35. C.
Parrisius, Alfred, Zimmerstr. 92/93. SW.
Schäfer, Dr. Max, Rosenthalerstr. 63 III. C.
Stebbins, James H., Georgenstr. 35. NW.
Weyl, Dr. Theodor, pract. Arzt, Potsdamerstr. 134b. W.
Zimmermann, Julius, Louisenstr. 22. N.

D. Auswärtige Mitglieder.

1. Ordentliche.

Abeljanz, Dr. H., Zürich.
Abresch, A., Darmstadt.
Adair, Alfred, Universitäts-Laboratorium, Heidelberg.
Adlerskron, H., pr. Adr. Train & Hellmers, Dellbrück bei Mühlheim a. Rh.

Ador, E., Professor, Genf.
Aeby, Dr. Carl, Docent, Neusätze 4, Basel.
Aguiar, A. A. de, Professor am Polytechnicum, Lissabon.
Ahrens, Dr. W., Oberlehrer a. d. Realschule I. Ord., Osterode a. Harz.
Akestorides, Theagenes, Unzular 8, Constantinopel-Scutari.
Alander, Bruno, Gerstewitz bei Weissenfels.
Alberti, R., Regierungsstr. 1, Magdeburg.
Albrecht, Dr. M., Esplanadenstr. 9, Riga.
Alexeyeff, P., Professor a. d. Universität, Kiew (Russland).
Allihn, Felix, Assistent am landwirth. physiolog. Institut, Lindenau.
Althaus, Bernhard, Heidelberg, Bienenstr. 12 I.
Ambühl, Dr. G., Untere Linsebühlstr. „zur Sternau", St. Gallen.
Ammon, Georg, Assist. an der polyt. Schule, Kanalstr. 38, München.
Anderson, J. H., Ashwelthorpe, Wymondham, Norfolk.
Andreae, Dr. Philipp, Chemiker in K. Michel's Bierbrauerei, Göggingen bei Augsburg.
Andreoni, J. Gustav, 10 Via barlo Alberto, Torino, Italien.
Annaheim, Dr. J., Winterthur.
Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn.
Appenzeller, H., per Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Arche, A., Techniker, Graben 16, Wien I.
Arendt, Dr. R., Lessingstr. 2, Leipzig.
Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London.
Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen.
Aronheim, Dr. phil., Privatdocent, München, Barerstr. 52 III.
Arzberger, Ed., pr. Adr. Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach.
Aschenbrandt, H., Chem. Univers.-Laboratorium, Göttingen.
Asmus, G. M. R., Haarlemmerstr. 173, Leiden.
Atkinson, Dr. E., Professor, 8 Roy. Mil. Coll. Terrace, York Town, (Surrey).
Atkinson, R. W., Town Hall Buildings, Newcastle on Tyne, Engl.
Atterberg, Dr. A., Kalmar, Schweden.
Auerbach, Gustav, p. Adr. F. Bayer & Co., Elberfeld.
Austen, Peter Townsend, P. O. Box 130. Stapleton P. O., Staten-[Island, New-York.
Babo, Hofrath Dr. von, Freiburg i. B.
Bach, Dr. O., Königstr. 5, Leipzig.
Bachmeyer, Wilhelm, Weissenburg am Sand in Baiern.
Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 32, München.
Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg.
Ballo, Dr. M., Lehrer der Chemie an der Ober-Realschule, Pesth.
Bandrowski, Ernst v., Universitäts-Laboratorium, Lemberg.
Bantlin, Dr. Aug., 26 Schiffleutstaden. Strassburg i. E.
Barac, Milutin, Wagenmannsche Kerzenfabrik, Himbergerstr., Wien.

Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutica nella Università, Pisa.
Barbieri, Joh., Assistent a. Agric.-chem. Laborat., Oberstrass—Zürich.
Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London.
Barnes jr., J., Dyke Nook, Accrington, Lancashire, England.
Barnes jr., R. L., Oakhall Buckhursthill, Esser, England.
Barrelet, Bernard, pr. Adr. J. Weissgerber, St. Peter bei Barr i. E.
Barry, Dr. T. D., Grad Steg 5, Niederlössnitz bei Dresden.
Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX.
Barth, Dr. Max, Breslau, Alexanderstr. 16 II.
Bartz, Dr. W., Hamersleben bei Wegersleben.
Basarow, Dr. A., Universität, Kiew.
Bäsecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig.
Bässmann, Dr. Rud., Roth's alte englische Apotheke, Hamburg.
Bauer, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Wien.
Baumstark, Dr. F., Privat-Docent, Universität, Greifswald.
Baur, Dr. Rich., Professor, Blaubeuren bei Ulm i. Württ.
Baynes, James, Analytical Chemist, Hull.
Bechi, Guido von, Rue Pradier 7 I., Genf.
Becker, Ferdin., Universitäts-Laboratorium, Basel.
Becker, Dr. Franz, Rosengasse 13 II, Prag.
Becker, Th., Chemiker, Alt-Ranft b. Freienwalde a. O.
Beckurts, Dr. Heinr., Techn. Hochschule, Neue Promenade, Braunschweig.
Bedson, P. Phillips, Oak Leigh, Marple, near Stockport.
Beese, E., Apotheker, Königslutter bei Braunschweig.
Behr, Dr. A., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., 106 Wallstr., New York.
Behrmann, Th., Cand. chem., Petersburger Vorstadt, Luworowstr. 25a, Riga.
Bell, Dr. Chichester A., University College, Gowerstr., London WC.
Belli, L., Colmantstr. 25, Bonn.
Bemmelen, Dr. J. M. van, Leiden, Holland.
Bender, Dr. Ph., Fabrikbesitzer, Monzingen bei Kreuznach.
Bender, Dr. R., Apotheker, Coblenz.
Benedikt, Dr. Rudolph, k. k. techn. Hochschule, Wien IV.
Benjamin, Marcus, 117 East, 70th Str., New-York.
Bensemann, Dr. R., Lehrer an der Königl. Gewerbeschule, Gleiwitz.
Bente, Dr. F., Ebstorf bei Uelzen (Hannover).
Benzinger, Dr. E., Königstr. 76, Nürnberg.
Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig.
Berger, Johannes, Hundegasse 58, Danzig.
Berglund, Dr. Emil, Göteborg, Schweden.
Bergmann, Eugen, Chemiker, Schweinfurt a./M.
Berlien, Dr. E., Finkenstrasse, Altona.
Bernhardi, Dr. R., Chem. Fabrik, Stassfurt.

Bernthsen, Dr. August, Baumschulen-Allee 43, Bonn.
Bertels, Dr. G. A., 6 Theaterstr., Riga.
Bertram, Dr. Jul., per Adr. Schimmel & Co., Leipzig.
Best, Dr. Max, Kaiserslautern in Rhein-Bayern.
Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbischofsheim.
Beyer, Dr. Al., 166 Boulevard Leopold, Antwerpen.
Bibanow, N. A., Chemiker der Alizarinfabrik von Peter Solowjew, Kirschatsch, Gouvern. Wladimir.
Bibra, Ernst Freiherr von, Bergstr. 7, Nürnberg.
Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen.
Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz.
Binder, Otto, Nymphenburg bei München.
Bindschädler, R., Chemiker, Basel.
Binswanger, S., Augsburg.
Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern).
Birnbaum, Dr. K., Prof., Polytechn. Carlsruhe.
Bischoff, Karl, Villa am Steinberg, Würzburg.
Blankenhorn, Ernst, Müllheim im Breisgau.
Blankenhorn, Dr. A., Privat-Docent und Präsident des deutschen [Mainbauvereins, Carlsruhe.
Blas, Professor Ch., Löwen (Belgien).
Blatzbecker, Dr. Aug., Bibergasse 3, Frankfurt a. M.
Blochmann, Dr. R., Universitäts-Laboratorium, Königsberg i. Pr.
Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden).
Boasson, J. Boas, Chemiker bei Henriet, Romann & Vignoy, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon.
Bodenbender, Dr. H., Direct. der Zuckerfabr., Wasserleben.
Bodewig, Dr. C., Schildergasse 96 II, Cöln.
Boedeker, Dr. C., Professor, Göttingen.
Böcking, Eduard, Chem. Laboratorium der Universität, Würzburg.
Böckmann, Dr. A., Chemiker, Basel.
Böhm, Dr. Jos., Prof., Reitergasse 17, Josefstadt, Wien.
Böhringer, Dr. Ad., Kepplerstr. 26, Stuttgart.
Börnstein, Dr. Ernst, Kneiphof, Langgasse 5, Königsberg i. Pr.
Böttger, Professor R., Frankfurt a. M.
Böttinger, Dr. Carl, Polytechnicum, Braunschweig.
Boguski, J. J. von, Nikatastr. 14, Warschau.
Bolas, Th., Stanley House, Turnham Green, London.
Bolle, Johann, Leiter der Versuchs-Station, Görz.
Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Stettin.
Bonet, Magin, Professor, 24 Calle Cabeza, Madrid.
Bonhorst, Carl von, Assistent, Instituto industrial, Lissabon.
Bonière, Alb., Paris, No. 4, Rue de Gramont.
Bonné, Dr. Julius, Adolfs-Allee 9, Wiesbaden.
Borchers, Dr. Willy, Hildegardstr. 11, München.

Born, Dr. Osc., Mühlheim a./Rh., Gladbacherstr. 6a I.
Bornemann, F., Verden an der Aller.
Bornemann, Dr. Wilh., Meran in Sachsen.
Bosscha, J., Javastrasse, Haag.
Bosse, Aug., Director der Zuckerfabrik Weissenfels.
Bötsch, Conrad, Stud. Chem., Wien I., Elisabethstr. 14.
Bowen, Hy. C., 238 East 49th Str., New-York.
Bräuniger, Wilh., Versuchsstation, Speyer.
Brandenburg, Rud., per Adr. Société anonyme v. Produits chimiques, Ruysbroeck bei Brüssel.
Brandt, Dr. C., Chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim.
Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren.
Braun, R., Chemiker, Venloerstr. 34 Ehrenfeld bei Cöln.
Brauner, Bohuslaw, cand. phil., Universitäts-Laborat., Heidelberg.
Brautlicht, J., Wendeburg bei Braunschweig.
Bredt, Dr. Paul, pr. Adr. Otto Bredt & Co., Barmen.
Brenken, Dr. O., Brandenburgerstr. 17, Cöln.
Breuer, Dr. Aug., Chem. Laboratorium, Iserlohn.
Brimmer, Dr. Carl, Agric.-chem. Versuchs-Station, Regenwalde i. P.
Broglie, Dr. A., per Adr. Domänenverwalter Daub, Manheim (Schloss).
Brouwer, Rz., Dr. P., Lehrer der Chemie an der höheren Bürger-
Brown, Horace J., Highstr., Burton on Trent. [schule, Deventer.
Brückner, Dr. A., Rothestr. 23, Göttingen.
Brügelmann, G., Hofgartenstr. 1, Düsseldorf.
Brühl, Dr. Jul. W., Privat-Docent u. Assistent a. Polytechnicum Aachen.
Brumme, Dr. Paul, Zuckerfabrik Stöbnitz bei Mücheln, bei Merseburg.
Brunck, Dr. H., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Rostock.
Brunner, Dr. Heinr., Professor, Avenue Davel, Lausanne.
Brunner, Jos. C. A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Bruylants, Gustav, Univers.-Laboratorium, Löwen.
Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh.
Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. höher. Bürgerschule, Bremen.
Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landsch. Oberrealschule zu Graz.
Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München.
Buckney, E., 12 Brunswick Square, Camberwell, London S. E.
Büchner, Dr. Ernst W., Pfungstadt bei Darmstadt.
Bücking, Dr. Rud., pr. Adr. Dahl & Co., Barmen.
Bührig, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik Lytsche, St. Petersburg.
Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld.
Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbschulstrasse 43, Barmen.
Bullock, John Lloyd, 3 Hannoverstr., London W.
Bum, Dr. Heinr., Merscheriner Zuckerfabrik, Tantow, Pommern.

Bungener, Henry, Meckenheimerstr. 142, Bonn.
Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, München.
Burg, Professor Dr. E. A. van der, Leiden.
Burghard, Dr. Aug., pr. Adr. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Buri, Dr., Schiffleutstaden 40, Strassburg, Els.
Burkhardt, Dr. G. H., Neukirch Egnach, Thurgau.
Burr, E. C., 1722 Valejostr., San Francisco (Californien).
Calderon y Arana, Professor a. d. Univers. Santiago de Galicia, z. Z. Collège de France, laboratoire de Mr. Berthelot, Paris.
Calliess, Franz, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Carl, Friedrich, Assistent, Polytechnicum, München.
Carnelley, Thomas, Fern Lea, Fallowfield, Manchester.
Caro, Heinr., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Carstanjen, Dr., Professor, Sidonienstr. 5, Leipzig.
Cartmell, Roland, Burton on Trent.
Cech, Dr. C. O., Kreutz bei Agram.
Chambon, Dr. Ed., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwighafen a. R.
Chojnacki, Dr. K., Warschau, Marsgalkowska 57.
Christel, G., Apotheker, Lippstadt (Westphalen).
Christomanos, A., Professor, Universität, Athen.
Christopher, George, University College, London W.C.
Claëssen, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund.
Claisen, Dr. B., bei Höning, 91 Meckenheimerstr., Bonn.
Clarke, F. W., University, Cincinnati, Ohio.
Classen, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Aachen.
Claus, Dr. A., Professor an der Universität, Freiburg (Breisgau).
Clausnizer, Dr. F., Assistent an der Holländ. Landes-Versuchs-Station, Wageningen, Niederlande.
Cleminshaw, E., Belvidere, London S.E.
Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. G. C. Zimmer in Mannheim.
Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. R.
Clemm, Dr. Conr., Darmstadt.
Clercq, D. de, Rapenburg, Leiden, Holland.
Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris.
Cleve, Dr. P. F., Professor an der Universität Upsala.
Clowes, Frank, Sidmonthroad, Newcastle, Staffordshire.
Cohen, Dr. J., Fabrikdirector, Keizersgracht RR. 188, Amsterdam.
Collmann, Apotheker, Gellnhausen (Hessen-Nassau).
Conen, Dr. J., Techn.-chem. Laborat. des Polytechnicum, Aachen.
Conrad, Dr. M., Königl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg.
Coray, Dr. Balthasar, Chemiker in d. Chem. Fabrik, Oravicza i. Banat.
Cossa, Dr. Alph., Direttore della Stazione sperimentale d'Agricoltura, Torino (Italia).
Counciler, Constantin, pflanzenphysiol. Versuchs-Station, Tarand, Sachsen.

Cournault, A., à Malzéville près Nancy, Meurthe et Moselle, (Frankr.)
Couvée, Dr. J. J., Middelburg in Holland.
Cramer, Dr. Emil, Fabrikbesitzer, Mockau bei Leipzig.
Cronander, Dr. A. W., Docent an der Universität, Upsala.
Cuno, Ehler, Assistent am Polytechnicum, Hannover.
Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel (Baden).
Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C.
Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg.
Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen.
Dangel, Stanislaus v., Chemiker, Paris, 32 Rue Nôtre dâmes des [victoires.
Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C.
Daube, Dr. W., Eberswalde.
Dawson, Dan., Milnesbridge, Huddersfield, England.
Debus, Dr. H., Professor a. Guys Hospital, London.
Deckers, P. J., Chem. Univers.-Laborat., Leiden.
Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich.
Dehmel, Dr. Boleslav, Assistent der landw. Versuchsstation, Proskau.
Dehn, Dr. Fr., Actien-Zuckerfabrik, Söllingen bei Jerxheim.
Delitsch, Gottfr., Chemist, care of T. & H. Smith & Co., 21 Duke St.,
Demel, Wladimir, Assistent der technischen Hochschule, Technikerstrasse 13, Wien IV.
Demole, Dr. E., Chimiste, Vevey.
Denzel, Jul., Uhlandsplatz, Tübingen.
Diehl, Dr. C., adr. K. Oehler, Offenbach.
Diehl, Dr. Oscar, per Adr. F. M. Hammerle in Dornbirn, Vorarlberg.
Diehl, Dr. Theod., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Diepenbroick, Dr. W. Frhr.v., Zuckerfabrik Ossendorf bei Ehrenfeld, Cöln a. R.
Dieterich, Eugen, Fabrik. pharmac. Präp., Helfenberg bei Dresden.
Dietrich, Georg, Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
Dittler, Dr. G. Aug., Höchst a. M.
Dittmann, G., Lange Gasse 7, Breslau.
Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow.
Domac, Julius, Magister der Pharmacie, Vinkovce in Slavonien.
Domeier, Albert, 47 Basinghall Str., London.
Donath, Dr. Julius, Privatdocent an der techn. Hochschule, Graz.
Doremus, Dr. Ch. A., 70 Union Square, New-York.
Dorn, Dr. Johannes, 30 Seestr., Stuttgart.
Dorn, Dr. Ludwig, Ultramarinfabr. W. Büchner, Pfungstadt bei Darm-[stadt.
Dornemann, G. W., 190 Rue nationale, Lille.
Dorp, Dr. W. A. van, 124 Heerengracht, Amsterdam.
Dörrenberg, Dr. O., Betriebs-Director d. Chem. Industrie, Schalke i. W.
Doyer sen., J. W., Laboratorium, München, Arcisstr. 1.
Drebes, Franz, Univ.-Laboratorium, Greifswald.

Drechsel, Prof. Dr. E., Leipzig, Sophienstr. 21.
Drehschmidt, Heinr., pr. Adr. Vorster & Grüneberg, Kalk b. Cöln a.R.
Drevermann, Dr. Aug., Hoerde i. W.
Driedger, Adolf, per Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkusen bei Cöln.
Droncke, Dr. F., Bockenheim bei Frankfurt a. M.
Dubois, Ed., Répétitor an der Ingenieurschule, Gent.
Dunin von Wasowicz, Dr. M., Chem. Univers.-Laborat., Lemberg.
Dunklenberg, R., adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Dupré, Felix, Directeur de la succursale de l. B. A. S. F., Neuville sur Saône, Rhône.
Dürre, M., Fabrikbesitzer, Magdeburg, Sudenburg.
Durrwell, Eugen, Chemiker bei Herrn Carrey, Saida, Prov. Oran, [Algier.
Duve, Dr. A., Adler-Apotheke, Metz.
Dyckerhoff, Dr. K., Cementfabrik, Biebrich a. R.
Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld.
Ebert, Dr. Robert, Coswig in Sachsen.
Eberwein, A., pr. Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Ebrard, Dr. Rud., Assistent am Universitäts-Laboratorium, Erlangen, Bahnhofsplatz 3.
Ebstein, Professor W., Göttingen.
Eckmann, G., Universitäts-Laboratorium, Upsala.
Edzardi, Conrad, Grenzstr. 3, Leipzig-Reudnitz.
Eghis, A., adr. B. Eghis Wwe. & Söhne, Odessa.
Egli, Walter, pr. Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M.
Ehrhardt, Dr. W., Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München.
Ehrlich, Dr. L., Laboratorium des Prof. Wiedemann, Leipzig.
Eickemeyer, Dr. Karl, Assistent an der Gewerbeschule, Barmen.
Eisenlohr, H., Chemiker bei C. F. Böhringer, Mannheim.
Eitner, Wilh., Director der Versuchs-Station für Leder-Industrie, Gumpendorferstr. 89, Wien VI.
Ekstrand, Dr. Å. G., Docent an der Universität, Upsala.
Elbers, Dr. Ch., Firma Gebr. Elbers, Hagen in Westf.
Emde, Dr. B., Opladen.
Emmerling, Dr. A., adr. Magius, Holstenstr. 8, Kiel.
Emmerling, Dr. Oscar, Chem. Laboratorium, Münster i. W.
Engelbrecht, Dr. A., Chemiker, Hamburg, Steindamm 72 I.
Engelhorn, Friedr., Strassburg i. E., Blauwolkengasse 27 II.
Engler, Dr. C., Prof. am Polytechnicum, 119 Kriegsstr., Carlsruhe.
Engström, Dr. N., Alnarp, Åkarp (Schweden).
Erbslöh, C. Hugo, Düsseldorf.
Erdmann, Dr. C. G., Fabrikant, adr. Erdmann & Jacoby, Altona.
Erdmann, Dr. J., Flottbeckestr. 94, Ottensen.
Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Polytechnicum, München.

Erréra, Léon, 6 Rue Royale, Brüssel.
Erzinger, Heinrich, Chem. Fabrik von Frey-Herzog, Aarau.
Esenbeck, Ed., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Kitzingen.
Espenschied, Dr. R., Fabrikbesitzer, St. Goar.
Etti, K., Beatrixgasse 16, Wien III.
Eugling, Dr. W., Dirigent der agric.-chem. Versuchs-Station des Land. Vorarlberg, Tisis bei Feldkirch.
Eykmann, J. F., Shyakujio Mekuroboshi Iehome, Tokio, Japan.
Fabian, Dr. C., Duisburg.
Fabiny, Professor, Dr. Rud., Klausenburg in Ungarn.
Farries, Th., F. C. S., 16 Colemanstr., London E. C.
Fassbender, Dr. Gottfr., Bordighera, Ober-Italien.
Faudel, Dr. M., Fürst. Lichtenstein'sche Cellulose-Fabrik, Stuppach bei Gloggnitz, Nied.-Oest.
Faust, Dr. Aug., Göttingen.
Fehling, H. von, Geh. Rath, Stuttgart.
Felbermeyer, Dr. Felix, verlängerte Ludwigstr., Worms a. Rh.
Feldmann, Dr., Bremen.
Fiedler, Dr. H., Oberlehrer, Klosterstr. 33, Breslau.
Field, Alfr. W., Cambridge, Mass. U. S. A.
Fileti, Dr. Michele, Vicedirettore del' Laboratorio chim. dell' Università, via Panisperna, Rom.
Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua.
Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg).
Fischer, Dr. Emil, Chem. Laborat. der Akademie, München.
Fischer, Max, Adjunct am Lyceum, Strassburg i. E.
Fischer, Dr. Eugen, Stuttgart., Hauptstättestr. 128 II.
Fischer, Fr., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Fischer, Heinrich, Assistent am Polytechnicum, Wien.
Fischer, Dr. O., Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München.
Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover.
Fischli, H., Assistent am chem. Laborat. des Polytechnicum, Zürich.
Fisher, W. W., University Museum, Oxford.
Fittica, Dr. F., Assistent am Chem. Institut d. Universität, Marburg.
Fittig, Dr. R., Prof., Universität Strassburg i. E.
Fitz, Dr. Alb., Blauwolkengasse 22. Strassburg i. Els.
Flemming, Dr. Hugo, Kalk bei Deutz.
Flight, Dr. W., British Museum, London.
Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg, Els.
Forrer, Karl, pr. Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabr., Offenbach a. M.
Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand.
Forster, Dr. Arthur, Schönberg bei Mühltroff.
Forster, Dr. Fr., pr. Adr. Bindschädler & Busch, Basel.

Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Leiden, Niederlande.
Franck, Herm., Apotheker, Freiburg i. B.
Fraude, Dr. Georg, Chemisches Laboratorium der Akademie der Wissenschaften, München.
Freese, Dr. C., Gewerbeschule, Bielefeld.
Frerichs, Dr. Fr., Jüdenstr. 3a., Göttingen.
Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden.
Freund, Dr. A., Prof. am Polytechnicum, Lemberg.
Frey, Dr. J. H., Wintergartenstr. 15, Leipzig.
Friedburg, Dr. L. H., Kiel, Cronshagener Weg 3.
Friedländer, Dr. Paul, Chem. Laboratorium, München, Arciestr. 1.
Friedländer, Dr. S., Proskau.
Friedrich, R., Assistent am chem. Institut, Würzburg.
Fris, Goeta, pr. Adr. Hylin & Co., Stockholm.
Friswell, Richard J., Honorary Secretary of the Photogr. Society, 10 Clapton Square, London E.
Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig.
Fronmüller, Dr. C., pr. Adr. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris.
Fuchs, Alfr., Assistent am Chém. Laborat. der Univers., Warschau.
Fuchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol).
Fuchs, Dr. E., landw. Lehranstalt, Cappeln in Schleswig.
Fuchs, Dr. Friedr., Walkmühle, Meiningen.
Fudakowski, Dr. H., Eriwanskastr. 4, Warschau.
Fumouze, Dr. V., Faubourg St. Denis 78, Paris.
Gabba, Dr. Luigi, Professor der Chemie, Balerna Canton Tichino, Casa Pini.
Gaehtgens, Dr. Carl, Prof., Louisenstr., Rostock.
Gänge, Dr. Christ., Privatdocent, Jena.
Gaess, Dr. Franz, Freiburg i. Br.
Gaidnei, John, 3 Hannoverstr., London W.
Gans, Dr. L., Frankfurt a. M.
Gans, Wilh., Director d. chem. Fabrik Persso Hölsingborg i. Schwed.
Gantler, Fr., Assistent, Stuttgart, Neckarstr. 44 III.
Garzarolli Thurnlack, Carl von, Assist. am Univ.-Labor., Graz.
Gauhe, Dr. Fr., adr. Hoesterey & Gauhe in Eitorf an der Sieg.
Gebhard, Dr. F., Göttingen, Rosdorfer Weg 2.
Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden.
Geilinger, Joh., Chemiker, adr. Gebr. Geilinger, Winterthur, Schweiz.
Geissler, Dr. H., Bonn.
Gerber, Dr. N., Thun, Schweiz.
Gerichten, Dr. E. von, Erlangen.
Gerland, Dr. B. W., Macclesfield (England).
Gerlich, Dr. Gust., Südstr. 15, Braunschweig.

Geromont, Fr., Chemiker, Winkel am Rhein.
Geretl, R., University College, London W. C.
Geuther, Anton, Professor, Universität Jena.
Gibbs, Wolcott, Professor, Cambridge, Mass.
Giessler, H., Professor, Lehrer d. Chemie a. d. Baugewerbschule, Olgastr. 85, Stuttgart.
Gilbert, Dr., Baumwallstr. 14, Hamburg.
Gillmer, Dr. L., Höchst a. M.
Gintl, Dr. Wilh., Professor am deutschen Polytechnicum, Prag.
Girtanner, C. Ferd., pr. Adr. Renard, Villet & Bunand, Lyon.
Glaser, Dr. C., Anilinfabrik, Ludwigshafen a. R.
Glassner, Dr. Hugo, Bruchsal in Baden.
Glatzel, Dr. Eman., Königl. Gewerbeschule, Breslau.
Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle rès Nancy.
Gnehm, Dr. Rob., Professor, Schwanden, Canton Glarus.
Göpner, C., Director der rhein. Dynamitfabrik, Opladen, Rheinprov.
Göring, Dr. Th., München, Amalienstr. 1.
Goes, G., Chemiker bei Rechtsanwalt Pfagel in Bamberg.
Goës, Bruno, Chemiker, München, Arcisstr. 1.
Göring, Dr. R., Hamburg, Brotschangen 4.
Götte, Joseph, St. Petersburg, poste restante.
Göttig, Dr. Christian, Mürwik bei Flensburg.
Gocht, C., Chemiker, Ebersbach bei Löbau.
Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien.
Goldberg, Dr. Alwin Heinr., Assistent am Chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dresden-Altstadt.
Goldenberg, Dr. H., Adolfs-Allee 9, Wiesbaden.
Goldschmidt, Dr. Guido, Chem. Institut der Universität, Wien.
Goldschmidt, S. A., 142 West 21 th Str., New-York.
Goppeleröder, Dr. F., Prof., Dir. d. école de chimie in Mülhausen; Els.
Goslich, Dr., Züllchow bei Stettin.
Gossmann, Arthur, Glasgow, 79 Robertson Street.
Götter, Dr. Herm., Wolfenbüttel.
Grabowski, Dr. Julian, Prof. am techn. Institut, Rynek 20, Krakau.
Gradmann, Dr. Arnold, bei Herrn Gebrüder Treuler in Ennenda (Glarus) Schweiz.
Graebe, Dr. C., Professor, Universität, Genf.
Graeff, Franz, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Gostreestr., Hannover.
Graham, Charles, D. Sc. London, University College, London W. C.
Gramp, Friedr., Industrieschule, Nürnberg.
Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry, 11 Pemberton Gardens; Upper Holloway London.

Greene, Wm. H., 1812 Greenstr., Philadelphia, Pa.
Greif, Ernst, Laurenburg (Nassau).
Greiff, Dr. Ph., Universitäts-Laboratorium, Zürich.
Grete, Dr. E. A., Polytechnicum, Zürich.
Griess, P., F. R. S., Burton on Trent.
Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern.
Groshans, J. A., 371 Hoogstraat, Rotterdam.
Groth, Dr. P., Professor, Universität Strassburg (Elsass).
Grothe, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig.
Grube, Dr. L., Chem. Laborat. der Forst-Akademie, Hann. Münden.
Grubenmann, U., Prof., Cantonschule, Frauenfeld (Canton Thurgau).
Gruber, Dr. Max, Assistent am chem. Institut der Univ., Wasagasse 9, Wien.
Grüneberg, Dr. H., Cöln, Holzmarkt 25a.
Grünling, Friedr., Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E.
Gruenzweig, Dr. C., Ludwigshafen a. R.
Guckelberger, Dr., Ringkuhl bei Cassel.
Gunning, Dr. J. W., Prof., Athenäum Illustre, Amsterdam.
Gürke, O., Assistent a. chem. Univ.-Labor., Besselstr. 3, Königsberg i. Pr.
Güttler, Dr. Carl, von der Tannstr. 8 III., München.
Gysin, Hans, pr. Adr. Joh. R. Geigy, Basel.
Haarhaus, Dr. A., adr. G. B. Rossbach, Barmen.
Haarmann, Dr. W., Holzminden a. d. Weser.
Haas, Gottfried, Domerpfarrg. 4, Würzburg.
Haas, Th., Professor, Badische Anilin- und Sodafabrik, Stuttgart.
Haass, Dr. Gottfr., pr. Adr. Pfarrer Cantzler, Frankenthal, Rheinpf.
Habermann, Dr. J., Professor d. techn. Hochschule, Brünn.
Haen, Dr. E. de, Fabrikbesitzer, List bei Hannover.
Haensel, Gust., Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E.
Haesselbarth, Dr. Paul, Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.
Haffter, H., Apotheker, Weinfelden, Schweiz.
Hagen, Ingebricht Severin, Physiol. Institut, Christiania.
Hagenbuch, Dr. H., pr. Adr. K. Oehler in Offenbach.
Hall, Dr. Lyman B., John Hopkins University, Baltimore, Md.
Hallmann, Franz, Oudenbosch, Brabant, pr. Adr. Graupré, Molière, Jäger & Co.
Hamberger, Paul, Assistent am chem. Univers.-Laborat., Breslau.
Hammarsten, Dr. Olof, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala.
Hammerschlag, W., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Hänlein, Friedr., Apotheker „zum Stern", Fürth bei Nürnberg.
Hansen, Dr. Adolf, Basel, Langegasse 21.
Harder, Dr. H., Ohra bei Danzig.
Harnack, Dr. Erich, Assist. am pharmakol. Instit., Strassburg i. E.

Harpe, Charles de la, pr. Adr. L. Lossier, Citè 1, Genf.
Harrow, George, Bristol, England, Clifton College.
Hart, Edw., Lafayette College, Easton Pensylvania U. S. A.
Hartmann, Dr. Oscar, pr. Adr. Chem. Fabrik J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.
Hartwig, Dr. F. C., Mainkur bei Frankfurt a. M.
Hasenbach, Dr. W., Heufeld bei Rosenhain (Bayern).
Hasenclever, R., Betriebs-Director d. Rhenania, Stollberg b. Aachen.
Hasse, Dr. Georg, Rohnau bei Merzdorf in Schl.
Hausamann, Dr. Oscar, Liesnig bei Wien.
Hauser, Dr. Th., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Häussermann, Dr. Carl, Stuttgart, Augustenstr. 40.
Haussknecht, Dr. O., Lehrer a. d. Prov.-Gewerbeschule, Gleiwitz.
Haydu, Dr. Julius, Prof., Realschulgebäude, Gross-Wardein, Ungarn.
Hecht, Dr. O., Prof. am Real-Gymnasium, Würzburg.
Heiden, Dr. E., Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz.
Heidenhain, Dr. Rud., Prof. a. d. Univers., Ohlauer Stadtgraben 16, Breslau.
Heidenreich, Emil, Chemiker, Eitorf bei Cöln.
Hein, Max, Fabrikbesitzer, 7 Catharinenstr., Breslau.
Heiner, Georg, Speier, Rheinfalz.
Heinrich, Dr. R., Professor, Rostock.
Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur, [Meissen.
Heinzelmann, Dr. G., Greifswald, Capaunenstr. 9.
Helbing, Dr. Carl, Maximilianstr. 5, München.
Held, Dr. W. K., Barcelona, pr. Adr. Mariano Regordosa.
Helkenberg, Dr. E., Münster.
Hell, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Seestr. 22 II., Stuttgart.
Hellon, R., Bank of Whitehaven, England.
Hellriegel, Professor, Bernburg.
Helms, Dr. A., per Adr. Dr. E. Sandow, Hamburg, Ennsbüttel, Fruchtallee 8.
Hemilian, Dr. Valerius, Docent am Chem. Lab. d. Universität, Warschau.
Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg.
Hempel, Walther, Ammonstr. 4. 1 Tr., Dresden.
Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag.
Henking, Dr. Ernst, adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha.
Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen.
Henninger, Arth., Préparateur à la Faculté de médecine à Paris.
Henninger, D., Chimico do Jardim botanico, Rio de Janeiro.
Hennis, Wilh., Günther Wagner's Farbenf., Engelsbosnerdamm 67, Hannover.
Henry, Professor L., Löwen (Belgien).

Hensgen, Carl, Chem. physik. Laboratorium, Strassburg.
Hensolt, Ludw., Assistent d. landw. Versuchs-Station, Friedhofsweg 5 I, [Rostock.
Henze, Ferd., Salzkotten.
Hepp, Dr. E., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
Hepp, P., Chemiker, per Adr. Urine Poirrier, St. Denis bei Paris.
Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen.
Hermes, Ferd., Blyenbeck bei Afferden (via Venlo). (Holland.)
Herrmann, Dr. Felix, Assistent am chem. Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Hertel, Dr. Albert, Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Herter, Erwin, Assistent am phys.-chem. Laborat., Strassburg i. E.
Herzog, Dr. G., Director d. Oppelner Cement-Fabrik, Dr. Walmer's Haus, Wilhelmsthal bei Oppeln.
Hess, Dr. Ad., Oil and Stearine Works, Wakefield, England.
Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart.
Heuer, H., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden.
Heumann, Dr. Carl, Chemiegebäude, Polytechnicum, Zürich.
Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer d. Chemie, Neumarkt, Ob.-Pfalz.
Heyden, Friedr. von, Fabrikbesitzer, Leipzigerstr., Villa 6, Dresden.
Higgin, J., Fabrikbesitzer, Gaythorn, little Peterstreet, Manchester.
Hildebrand, C., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover.
Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen.
Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück.
Hill, Hy. B., Cambridge, Mass. U. S. A.
Hillebrand, Dr. W. F., care of Dr. W. Newcomb, Itbaka, New-York.
Hills, Walter, 338 Oxford Str., London W.
Himmelsbach, Dr. B., Oberweier, Station Friesenheim in Baden.
Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik, Moscau.
Hinteregger, Fr., Assistent an der techn. Hochschule Graz.
Hintz, Ernst, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Hintzmann, Dr. E., Malchin.
Hirsch, Rob., stud. ph., Krutenau 14, Strassburg i. E.
Hittorf, W., Professor, Münster i. W.
Hobrecker, F., Hamm i. Westf.
Hock, A., Stud. phil., 15 Boulevard Poissonnières, Paris.
Hodgkinson, Dr. W. R., Chem. Laboratorium, South Kensington Museum, London.
Hönig, Max, Assistent am chem. Laboratorium der technischen Hochschule, Brünn.
Hoedt, Dr., Oberlehrer, Crefeld.
Hoepfner, Th., Gr. Düngen bei Hildesheim.
Hoermann, J. von, Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.
Hofmann, Dr. P. W., Firma Hofmann & Schötensack, Ludwigshafen a. R.

Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium, [Karlsgasse 48, Prag.
Hoff, Dr. J. H. vant', Amstel 131, Amsterdam.
Hoffmann, Dr. E., Apotheker, Kandel i. Rheinpfalz.
Hoffmann, Otto, per Adr. Bindschädler & Busch, Basel, Schweiz.
Hoffmann, Dr. A., adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen.
Hoffmann, Carl, Oppenheim bei Mainz.
Hoffmann, Dr. Carl, (Hofmann'sche Stearinfabrik) Algersdorf b. Graz.
Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg bei Bensheim.
Hoffmann, Dr. W., Bevern bei Barnstedt in Holstein.
Hoffmeister, Dr. W., Insterburg.
Holtmeyer, Dr. A., Melle bei Osnabrück.
Holtz, Adolf, Chemiker d. Zuckerfabrik, Brachstedt b. Niemberg.
Homeyer, Dr. J., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Hoppe-Seyler, Professor, Strassburg.
Hornig, Dr., Regierungsrath, Prof., Hauptstr. 9, Wien.
Hornung, Dr. F., Leipzig, Carolinenstr. 23 II.
Horstmann, Dr., Professor, Heidelberg.
Hoster, Dr. Franz, Zürich.
Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Rehmsdorf bei Zeitz.
Hübner, Dr. H., Prof., Göttingen.
Hübner, Dr. Th., Flensburg.
Hüfner, Dr. G., Prof., Schloss-Laboratorium, Tübingen.
Hülsberg, G., Apotheker, Firma Just & Hülsberg, Stralsund.
Hufschmidt, Fritz, Sonnenborn bei Vohwinkel.
Huggenberg, Dr. Carl, Staats-Laborat., Strohhoff, Zürich.
Hulwa, Dr., Paradiesgasse, Breslau.
Humpidge, Dr. T. S., v. Fellenberg'sches Institut in Hofwyl b. Bern.
Humbert, August, Chemiker bei Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach.
Hunaeus, Dr. P., Welfengarten, Hannover.
Hunnius, Herm., Stud. phil., Hildesheim.
Huppert, Dr. H., Professor der med. Chemie, Inselgasse 13, Prag.
Jackson, Charles L., 17 Follenstr., Cambridge, Mass. U. S. A.
Jacobsen, Dr. Oscar, Prof., Rostock.
Jaffé, Dr. Max, Prof., Königsberg i. Pr.
Jaeger, C., Manufactures de produits chimiques du nord à Loos près [Lille.
Jaeger, Dr. E., pr. Adr. C. Jäger, Barmen.
Jaeger, E. R., Firma: Carl Jäger, Barmen.
Jaeger, Dr. J. H., Leipzig.
Jahn, Dr. H., Wien I., Tuchlauben 7.
Jais, Jos., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Janeček, Dr. Gust., Docent der Chemie an der techn. Hochschule, [Wien, Wieden.
Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen.
Jannasch, Dr. Paul, Lange Geismarstr. 49, Göttingen.
Janowsky, J. V., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg [in Böhm.

Japp, Dr. Francis R., Royal College of Chemistry, South Kensington, London SW.
Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 1, Pest.
Icely, Alexander, Assistent am Univers.-Laborat., Basel.
Jehn, Dr. C., Geseke (Westphalen).
Jenssen, Dr. Fr., Neueburg 12 I, Hamburg.
Jewett, Professor F. F., 12 Nishi Kobai Cho., Suruga Dai, Tokio.
Ihle, Dr. Rud., Polytechnicum, Darmstadt.
Ihlée, Dr. Ernst, Zuckerfabrik, Wasserleben, Reg.-Bez. Magdeburg.
Jobelmann, E., Apotheker, Altenbruch bei Stade.
Jolin, Dr. Severin, Rörstrandgatan 32, Stockholm.
Jörgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen.
Jourdan, Friedrich, stud. chem., Chem. Univers.-Laborat., Strassburg.
Judson, W. E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U.S.A.
Juncker, Director, Saarau (Schlesien).
Juvalta, N., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Kachel, Dr. E., per Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Kachler, Dr. J., Chem. Univ.-Laborator., Wasagasse 9, Wien IX.
Kaestner, O., Chemiker, Hann. Münden.
Kahlbaum, Georg, stud. chem., Laborator. im Bernouillianum, Basel.
Kalb, Georg, Chemiker, Augustenstr. 74, II, München.
Kallab, F. V., per Adr. Schafwollwaarenfabrik Wiese, Station Freudenthal i. Oestr. Schl.
Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Biberich bei Wiesbaden.
Kallmann, W., Präparator an der K. K. techn. Hochschule, Wien.
Kämmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg.
Kasantzeff, Gabriel, Chem. Univers.-Laborat., St. Petersburg.
Käsewieter, Dr. Wilh., Bad Wildungen in Waldeck.
Kast, Herm., Chemiker, Wilhelmsplatz 3 II, Strassburg i. E.
Kaysser, Dr. Adolf, Frankfurt a. M., Vilbelerstr. 9.
Kehlstadt, Albert, Bäumleingasse 10, Basel.
Keil, Dr. A., 44 Plagwitzerstr., Leipzig.
Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ. Bonn.
Kelbe, Dr. W., Assistent a. Polytechnicum, Waldhornstr. 6, Carlsruhe.
Kellner, Dr. W., Royal Arsenal, Woolwich (England).
Kemper, Dr. Rud., Bissendorf bei Osnabrück.
Kern, Alfred, pr. Adr. Bindschädler & Busch, Basel, Schweiz.
Kerstein, Dr. E., pr. Adr. Frau Director Kerstein, Altenbergerstr. 18, Cöln a. Rh.
Kessel, Dr. Friedr., Horst bei Altenessen.
Kessler, Dr., Gewerbschuldirector, Bochum.
Keussler, Ed., Chemiker, Dorpat.
Kiliani, H., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Kimich, Dr. C., Deidesheim i. Rheinpfalz.

Kind, Adolph, Fabbrica candele steariche, Mira (Venezia).
Kind, Dr. M., Emilienstr. 26, Leipzig.
Kingzett, Charles Th., 1 Victoriastr., Westminster, London SW.
Kinnicutt, L. P., Weberstr. 48, Bonn.
Kissling, Rich., Humboldstr. 130, Bremen.
Klaye, Dr. Albert, Hammerstr. 23, Basel.
Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Ober-Ingelheim bei Mainz.
Klein, Dr. Fr., München, Arcisstr. 1.
Klein von Wisenberg, Wilh., Freiherr, Praterstr. 42, Wien.
Kletzinsky, Vincenz, Prof. und Landesgerichts-Chemiker, Walthergasse 7, Wieden — Wien.
Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa.
Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Univ.-Laboratorium, Bonn.
Klobukowski, Dr. W. P., care of Forster & Gregory, Lonesome Chem. Works, Streathame-Common, London.
Kloss, Dr. E., Augustetr. 15, Bernburg.
Klusemann, O., Chemiker, Gmunden, Ober-Oesterr.
Knapp, Fr., Professor, Braunschweig.
Knösel, Theod., Papierstoff-Fabrik, Alt-Damm.
Knop, Professor W., Leipzig.
Knopf, Dr. H., Freden, Provinz Hannover.
Knublauch, Dr., Ehrenfeld bei Cöln, Venloerstr. 29 I.
Kober, Werner, Soemmerda.
Koch, Dr. J. J., pr. Adr. K. Oehler, Offenbach.
Kochendörffer, B., Hainerweg 2, Wiesbaden.
Kodolányi, Victor, Giulakesgi bei Tapolcza.
Köhler, Hippolyt, Delft, Holland.
Köhler, Dr. Fr., Anilinfarbenfabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Köhler, P., Burgstr. 2 I, Königsberg i. Pr.
Kohlmann, Benno, Johannis-Apotheke, Leipzig.
Koller, Dr. Theo., Rector der Kgl. Realschule, Aschaffenburg.
König, Heinr., Bahnhofstr. 8b., Leipzig.
König, Dr. J., Director der agricultur-chem. Versuchsstation, Münster.
Koenig, Dr., adr. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.
Königs, Dr. E., Handels-Chemiker, Crefeld.
Königs, Dr. W., Chem. Laborat. der Akademie, München.
Koninck, L. de, Professor, Universität, Lüttich.
Könya, Dr. S., Jassy (Moldau).
Könyöki, A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Köppen, Dr. Rudolph, Engel-Apotheke, Dresden, Altstadt.
Kopfer, Dr. Ferd., Bonn, Neuthor 4.
Kopp, Dr. Ad., Apotheker, Paris, Rue de Seine 63, Hôtel du Mt. Blanc,
Kopp, Eduard, Chemiker, Dornach i. E.
Körner, H., Chem. Laborator. d. Poytechnicum, München.

Körner, Professor W., Mailand.
Korschelt, O., Prof. der Chemie an der medic. Schule, Tokio.
Kossel, Albert, Assistent am phys.-chem. Laborat., Strassburg i. E.
Krafft, Dr. Friedr., Professor, Basel.
Krafft, Carl, cand. ph., Christiania.
Krafft, Dr. O., Chemiker, Biebrich a. Rhein.
Kramers, Dr. J. G., Rotterdam, Wynstraat 17.
Krause, Dr. G., Cöthen.
Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., Jersey City, N. Jersey.
Krausser, G., Chemiker, Stockum bei Düsseldorf.
Kraut, Dr. K., Professor, Marienstr. 28, Hannover.
Kreiss, A., Ing. chèm., Schiltigheim bei Strassburg.
Kreitmair, Dr. Bened., Assistent der landw. Central-Versuchsstation, Louisenstr. 46, München.
Krell, G., Bruchhausen bei Hüsten i. W.
Kremer, Dr. A., Nippes bei Cöln.
Kretschmer, H., Friedrich-Wilhelmstr. 74a, Breslau.
Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX.
Kreussler, Dr. U., Poppelsdorf bei Bonn.
Krieger, Dr. Jos., pr. Adr. Nederlandsche Gist en Spiritusfabrik, Delft.
Krinos, Dr. G., 6 Rue Gay-Lussac, Paris.
Krocker, Professor Dr., Proskau.
Kross, Johann, Apotheker, Husum.
Krukenberg, Dr. Friedrich, Strassburg, Kuppelhofstr. 16.
Krüger, Dr. Friedr., Mainkur bei Frankfurt a. Main.
Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden.
Küchler, L., pr. Adr. H. Tillmanns Chem. Fabrik, Crefeld.
Kuhlberg, Dr. A., Fabrik der alten Gasgesellschaft, Obwodnij Kanal, Petersburg.
Kuhlmann, F., Fabrikdirector, Lille.
Kühn, Dr. G., Dirigent d. Vers.-Station, Möckern b. Leipzig.
Kühne, W., Hofrath u. Professor, Univers. Heidelberg.
Kühnemann, Dr. G., Dresden.
Kulmiz, Dr. P. von, Saarau (Schlesien).
Kümmel, F., Apotheker, Heddernheim b. Frankfurt a. M.
Kunkel, Dr. Jos. Adam, Privat-Docent, Univ.-Laborator., Würzburg.
Kunz, Johannes, Oberhelfenswyl, St. Gallen, Schweiz.
Kupferberg, Dr. Hugo, pr. Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Kurdwanowski, B. von, Chemiker, Sanniki, Perlowicz in Polen.
Kurtz, Dr. K. M., Professor am Gymnasium, Ellwangen.
Küsel, Wilhelm, Chemiker der Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt.
Kussmaul, Karl, Chemiker, Lange Gasse 33, Basel.
Kuthe, Dr. E., Biendorf in Anhalt.

Kyll, Th., Chemiker und Stadtverordneter, Paulstr. 21, Köln a. R.
Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel.
Lagermark, Prof. Dr., Universität, Charkow.
Lahrmann, Dr. Otto, Gr. Bergstr. 129, Altona.
Laiblin, Dr. Richard, London, University College WC.
Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris.
Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig.
Landgrebe, Dr. Oscar, Düsseldorf, Lorettostr. 18.
Landsberg, Ludwig, Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E.
Landolt, Dr. A., Aarau, Schweiz.
Landolt, Professor H., Polytechnicum, Aachen.
Lange, Conrad, Biedenkopf a. d. Lahn.
Lange, Dr. Heinrich, Lehrer a. d. Gewerbeschule, Hedwigstr. 17a III, [Liegnitz.
Langer, Professor Theod., Mödling bei Wien.
Laquai, Georg, Chemist, Anilin Manuf. Co. (Limited) Clifton Junc- [tion, Manchester.
Laubenheimer, Professor Dr. A., Giessen.
Laubheimer, Jul., Chem. Fabr. v. M. Salomonson, Capelle a. d. Yssel [bei Rotterdam.
Lantsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg.
Lawrie, Dr. A. D., 480 Shamut Ave, Boston U. S. A.
Le Bel, A., Préparateur de chimie, 12 Rue de l'Odeon, Paris.
Lecco, Dr. Marco T., Chem. analyt. Laboratorium des eidgenössisch. Polytechnicums, Zürich.
Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken, New-Jersey, U. S. A.
Lehmann, Arthur, Gewerbeschul-Lehrer, Iserlohn.
Lehmann, Joh., Apotheker, Rendsburg.
Lennep, Dr. J. Roeters van, Thorbeckegracht, Zwolle (Holland).
Lenssen, E., Rheydt.
Lenz, Prof. Leopold, Iglau.
Lenz, Dr. Wilh., Corps-Stabs-Apotheker, Neuestr. 23, Münster i. W.
Leonhard, L., Chemiker, Krümmel b. Lauenburg a. E.
Leonhardt, A., Firma Gans & Leonhardt, Mainkur, Frankfurt a. M.
Lepel, Dr. Franz von, Rittergutsbesitzer auf Wieck bei Gützkow (Neuvorpommern).
Leppert, W., Assistent a. Chem. Univ.-Laborat., Univers.-Gebäude, Warschau.
Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov.
Letny, Alex., Assistent am technol. Institut, St. Petersburg.
Leube, Dr., Apotheker, Ulm.
Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln.
Leupold, Ad., Arnstadt in Thüringen.
Leverkus jr., C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln.
Leverkus, O., Faulknerstr. 61, Manchester.
Levy, Dr. Leo, Posen, Breitestr. 21.

Ley, N., Professor a. Landw. Institut, Nowa Alexandria b. Warschau.
Liebermeister, Dr., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen).
Liebig, M., Letmathe bei Iserlohn.
Liechti, Louis, Director d. Baumwollfärberei u. Druckerei von Egg, Ziegler, Greuter & Co., Frauenfeld, Cant. Thurgau.
Liechti, Dr. Paul, Prof., Cantonschule, Aarau.
Liepmann, Henry, Chem. Laborat. des Prof. Dr. Fittig, Strassburg i. E.
Lietzenmayer, Otto, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Lieven, Dr. Oscar, Cement-Fabrik, Kunda bei Wesenberg, Estland.
Limpach, Dr. Leonh., Fabrik v. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald.
Lindt, Dr. Otto, Aarau.
Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., 5 Obstmarkt, Prag.
Lipp, And., Assistent, Chem. Laborat. des Polytechn., München.
Lippert, Dr. Geo, Vorst. d. Ultramarinfab., Schweinfurt-Oberndorf.
Lippmann, Dr. Ed., Wien, Wieden, Carlsgasse 9.
Lippmann, Dr. Edmund O. v., Zuckerfabr., Nagy Surany, Ungarn.
List, Dr. E., Königl. Kreis-Gewerbschule, Würzburg.
List, Dr. K., Lehrer an der Provinzial-Gewerbe-Schule, Hagen.
Locher, Johann, Assistent am analyt. Labor. d. Polytechn., Zürich.
Loos, Dr. D. de, Leiden.
Lossen, Dr. W., Professor, Königsberg i. Pr.
Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig.
Louis, Ernst, Ludwigshafen a. Rh., Cassenstr. 5.
Losanitch, Sima M., Professor an der fürstlichen Hochschule, Belgrad.
Love, Ed. G., Assistent, School of Mines, New-York.
Luboldt, Dr. R., per Adr. Gehe & Co., Dresden.
Luck, Dr. E., Höchst a. M.
Lucke, W., Chemiker, Mühlheim a. Rh.
Ludwig, Dr. E., Professor, Vorstand d. Laborat. f. angewandte med. Chemie, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.
Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich.
Lussy, Dr. Robert, pr. Adr. Koechlin, Baumgarten & Co., Lörrach in Baden.
Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen.
Lvow, Michael, Assistent a. chem. Laborat. d. Univers., St. Petersburg.
Maag, R., Chemiker, Dielsdorf, Schweiz.
Macalpine, Dr. Th., Castlehead, Paisley (Schottland).
Mac Leod, Prof. Herbert, Coopers Hill near Staines (England).
Mager, Ernst, Salzmannsche Apotheke, Esslingen.
Mählmann, Dr., Emden.
Maly, Dr. Rich., Professor, Vorstand d. Labor. f. allg. Chemie a. d. Hochschule, Graz.
Mann, Carl, Arnoldshöhe bei Cöln a. Rh.
Marck, Dr. W. von der, Hamm.

Markownikoff, W., Universitäts-Laboratorium, Moskau.
Märker, Prof. Dr., Halle a. S.
Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Hohe Bleichen 10, Hamburg.
Marquart, Dr. Paul, 5 Untere Carlstr., Cassel.
Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart.
Marx, Herm., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Marzell, J., 41 Woburn Place, Russell Square, London WC.
Mauthner, Julius, Hegelgasse 8, Wien I.
Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris.
Mayer, Carl, adr. Durand & Huguenin, Basel.
Mayrhofer, Jos., Assistent, K. K. techn. Hochschule, Graz, Steiermark.
Medicus, Dr. Ludwig, Chemisches Laboratorium, Würzburg.
Meer, Dr. Edm. ter, Uerdingen a. R.
Meissner, Anton, Olmütz (Mähren).
Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich.
Meldola, Raphael, 21 Johnstr., Bedford Row, London.
Melikoff, Assistent a. chem. Laborat. d. neurussisch. Univers., Odessa.
Mendelsohn, Dr. Benno, pr. Adr. W. Mendelsohn, Georgstr. 11, Hannover.
Mendius, Dr. Otto, Ziegelhausen bei Heidelberg.
Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg.
Meraboff, Ruben, Sololaki Nagornaja Ulitza, Tiflis.
Merck, Wilh., per Adr. E. Merck, Darmstadt.
Mertens, Dr. K., Leiden.
Mertens, Dr. Otto, Köthen, Querstr. 12 I.
Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen.
Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus Platz 17, Zürich.
Merz, Wilh., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Messel, Dr. Rud., Chapman, Messel & Co., Silvertown, Victoria Docks, London E.
Metzges, Georg, stud. chem., Kitzingen.
Meulen, Dr. B. van der, Sappemeer, Prov. Groningen.
Meyer, G. Friedr., Halle, Leipzigerstr. 86, II.
Meyer, Dr. E. von, Privatdocent und Assistent am chem. Laborat. des Prof. Kolbe, Waisenhausstr. 29, Leipzig.
Meyer, Dr. Richard, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz.
Meyer, Herm., Lehrer a. d. Gewerbschule, Zweibrücken.
Meyer, Dr. V., Prof. a. Polytechnic., Sonnenbühl, Fluntern, Zürich.
Meyer, Dr. Lothar, Professor, Chem. Laborat. d. Univers., Tübingen.
Meyeringh, Dr. W., Arnheim, Holland.
Michael, Arthur, Paris, 24 Rue d'Assas.
Michaelis, Dr. A., Assistent am Polytechnicum, Carlsruhe.
Michel, Alfred, Fabrikbesitzer, Eilenburg.
Michler, Dr. W., Privat-Docent, Polytechn., Zürich.

Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, b. d. Kuhmühle 2, Hamburg.
Miescher, Dr. F., Docent, Basel.
Miller, Dr. Wilh. v., Privatdoc. a. chem. Inst. d. Polytechn., München.
Miller, John, Glasgow, London Street 19.
Mitscherlich, Dr. A., Professor a. d. Forstakademie, Münden.
Mixter, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A.
Moe, Fr., Paris, Rue de l'école de médicine bei Prof. Wurtz.
Moldenhauer, Dr. A., Rheinstr. 7, Darmstadt.
Moldenhauer, C., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.
Moeller, Herm., stud. chem., Physiol. Institut, Leipzig.
Mollins, Dr. J. de, Maison Holden à Croix près Roubaix.
Mond, Ludw., Chemiker, Winington Hall, Northwich, Chester, England.
Moore, Dr. Gideon E., Jersey City (New-Jersey), U. S. A.
Moritz, Dr. J., Geisenheim a. Rh.
Morgan, Thomas M., 118 Great Union Road, St. Helier, Jersey (England).
Morris, James, Chem. Laboratorium, Tübingen.
Morrison, Rob. M., University, Edinburgh.
Morse, Dr. Harmon N., John Hopkins University, Baltimore, Md.
Moss, John, 41 Stansfield Road, Stockwell, London SW.
Möslinger, Dr. W., Schweidnitzerstr. 40, Breslau.
Mösslinger, Carl, adr. C. Courtois & Co., Mülhausen (Elsass).
Muck, Dr. F., Chemiker, Bochum.
Mühsam, Apothekenbesitzer, Lübeck.
Müller, Arthur, Burgstr. 1 III, Leipzig.
Müller, G., Wiennenden bei Stuttgart.
Müller, Dr. Friedr. C. G., Lehrer a. d. Realschule I. Ordn., Osnabrück.
Müller, H., Apotheker, Hersfeld.
Müller, Dr. Max, Ostra-Allee 10 II., Dresden.
Müller, Dr. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden.
Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn.
Murdoch, John, 28 Jermyn Street, London.
Mutschler, Dr. L., Landw. Versuchs-Station, Münster i. W.
Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen.
Mylius, A., adr. J. R. Geigy, Basel.
Nägeli, Dr. Walter, Augustenstr. 8, München.
Nasse, Dr. med., Professor a. d. Universität Halle a. S.
Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen.
Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern.
Nendtwich, Dr. C. M., Professor, 3 Baadgasse, Pest.
Nettl, Anton S., technisches Institut, Frankenberg (Sachsen).
Neubauer, Dr. C., Professor, Wiesbaden.
Neugebauer, Dr. Alfons, Chemiker, Zuckerfabrik Concordia, Brieg.

Neuhöffer, Dr. Georg, Poppelsdorfer Allee 94, Bonn.
Neurdenburg, Dr. J. J., Gasfabrik, Leiden.
Nevole, Dr. Milan, Smečkagasse 9, Prag.
Niederist, Gust., Assistent, Chem. Univers.-Laborat., Wien.
Niederstadt, Dr. B., beeidigt. Handels-Chemiker, Admiralitätestr. 21, Hamburg.
Nienhaus, Casimir, Löwen-Apotheke, Greifengasse 18, Basel.
Nietzki, Dr. R., Univers.-Laborat., Leiden.
Nietzsche, Dr. Albr., per Adr. L. Böhler & Sohn, Plauen i. V.
Nilson, Dr. L. F., Professor, Upsala.
Nitzsch, Hans, Wasserleben am Harz.
Noellner, Alex., Ritterstr. 10 II, Leipzig.
Nölting, Dr. Emil, pr. Adr. Monnet & Co., La Plaine près Genève.
Norblad, Dr. J. A., Chemiker der Porzellan-Fabrik Rörstrand, Stockholm.
Norton, Dr. Sidney A., Prof., Agric. and Mechan. College, Columbus, [Ohio.
Notthaft, Dr. J., pr. Adr. Christ. Notthaft, Sandweg 39, Frankfurt a. M.
Nuys, Dr. Thom. C. van, Professor, State University, Bloomington, Monroe Co., Indiana.
Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich.
Odendall, Dr. Gottfr., Casinostr. 6, Cöln a. R.
Odling, Walter, care of Bass's Brewery, Burton on Trent.
Oehler, Eduard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M.
Oeser, Dr. Adolph, Darmstadt, Teichhausstr. 18.
Ohlgart, W., Fabrikant, Kehl a. Rh.
Olshausen, Dr. O., Bayersche Farbenfabrik, Barmen.
Oppeln Bronikowsky, v., Zuckerfabrik Iwankow bei Zytomir, Gouv. Volhynien.
Oppenheim, Dr. Franz, Kalk bei Cöln.
Oppler, Dr. Th., Nürnberg.
Orlowsky, Anton, Assistent a. landw. Institut, Nowa Alexandria, Gouvern. Lublin.
Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien.
Ossikowszky, Dr. Josef, Professor, Univers., Klausenburg (Ungarn).
Ost, Dr. Herm., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Osten, Dr. Alfred, chem. Fabrik, Bukau, Magdeburg.
Osterland, Dr. C., Salzbergen i. Hannover.
Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag.
Ostermeyer, Dr. E., Lörrach i. Baden.
O'Sullivan, Cornelius Patrik, Burton on Trent.
Ott, Ad., Assistent, Weihenstephan bei Freising.
Ottmann, J., Fürth.
Otto, Rob., Gunzenbach 11, Baden-Baden.
Otto, Dr. R., Professor, Braunschweig.

Otto, Dr. W., Lindenau bei Leipzig.
Oudemans, Dr. A. C., Prof. am Polytechnicum, Delft, Holland.
Overbeck, Dr. O., Dortmund.
Pabst, A., Laboratoire de l'école de médecine, Paris.
Pagenstecher, Alexand., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Palm, Dr. Fr., Glacis 47 I, Graz.
Pannes, Michael, bei Geberts, Poppelsdorf, Bonn.
Panum, Dr., Professor an der Universität, Kopenhagen.
Passavant, C., München, Amalienstr. 95.
Pattison Muir, M. M., Caius College, Cambridge, England.
Paul, Dr. L., Assistent am Laborat. der Gewerbeschule, Elberfeld.
Pauli, Dr. W., Göttingen, Jüdenstr. 23.
Pauli, Dr. Th., Zuckerfabrik Schwentsch bei Halle a. S.
Pauly, Dr. C., Assistent am Polytechnicum, Braunschweig.
Pauly, Dr. Max, Zuckerfabrik, Wasserleben.
Pavloff, Demetrius, Chem. Laborat. d. Univers., St. Petersburg.
Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer d. höh. Realschule, Bjalostok, Gouv. Grodno.
Paykull, S. W., Jordborningsbolaget, Stockholm.
Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig.
Pebal, Dr. Leop., Professor d. Chemie a. d. Universität, Graz.
Pecile, Dr. Domenico, Professore, Istituto tecnico, Catania (Sicilien).
Peitzsch, Dr. B., Chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.
Perger, H., Ritter von, Professor a. d. Staatsgewerbeschule, Brünn.
Perrenoud, Paul, Staats-Apotheke, Bern.
Petalozzi, Max, Lyon, Rue de Vauban No. 3.
Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz.
Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M.
Petri, Dr. Camille, Strassburg i. E., Schiffleutstaden 43.
Petrieff, W., Techn. Laborat. d. Univers., Odessa.
Pettersson, Dr. Otto, Docent a. d. Universität, Upsala.
Pfaundler, L., Professor der Physik, Innsbruck.
Pfeiffer, R., Ettlingen i. Baden.
Pfuhl, Dr. Fritz, Realschullehrer, Posen.
Philips, Leonard, per Adr. J. Chr. Leye, Bochum.
Piccard, Professor J., Basel.
Pichler, Dr. Adolph, Hannover, Escherstr. 4, Hof II.
Pieschel, Dr. F., Zuckerfabrik, Roitzsch bei Halle a. S.
Pieverling, Dr. Lud. v., Maximilians Apotheke, Glückstr. 1, München
Pike, Dr. W. H., 4 The Grove, Highgate, London N.
Pitman, S. Minot, College Hill near Boston, Mass., U. S. A.
Planta-Reichenau, Dr. A. von, Gabelsbergerstr. 17 III, München.
Plaskuda, Dr. H., Paradies-Apotheke, Cöln a. Rh.
Plate, Dr. D., Assistent am agric.-chem. Laborat., Kiel.

Poleck, Professor, Breslau.
Polenske, Dr. Ed., care of Mc. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr., [New-York.
Polis, Alfred, Aachen.
Polstorf, A., Apotheker, Creuznach.
Ponamoroff, Iwan, Assistent am chem. Laboratorium, Odessa.
Popoff, Prof., Chem. Laboratorium der Universität, Warschau.
Poppe, Dr. Fritz, Apotheker, Glauchau, Sachsen.
Portius, Dr. Karl, Zuckerfabrik in Züttlingen, Württemberg.
Posen, Eduard, Chem. Univers.-Laboratorium, Strassburg i. E.
Post, Dr. Jul., Universitäts-Laboratorium, Göttingen.
Precht, Dr. Heinr., Chemiker beim Kali- und Steinsalz-Bergwerk, Neu-Stassfurt bei Stassfurt.
Preibisch, Dr. Reinhard, Reichenau bei Zittau.
Prelle, Dr. Albert, Micheln bei Merseburg.
Prevost, Dr. E. W., The Museum, Oxford.
Pribram, Dr. Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität, Czernowitz a. P.
Price, John Alfr. Parry, Guy's Hospital, London SE.
Prins Visser, A. A., Chem. Univers.-Laboratorium, Leiden.
Prinzhorn, A., Chemiker, Continental Caoutchouk- u. Guttapercha-Co., Hannover.
Priwoznik, Dr. E., Heumarkt 1, Wien.
Przibylla, Carl, Portland-Cementfabr. „Mercur", Jatznieck i. Vorp.
Purgold, Dr. Th. von, Furstatskaja 52, St. Petersburg.
Putz, Dr. H., Rector d. Kreisgewerbeschule, Passau.
Raab, Dr. Alfred, Wetzlar.
Rabe, Dr. H., Zuckerfabrik in Nordheim.
Rack, G., Chem. Univers.-Laborat., Göttingen.
Rad, Dr. von, Maximilianstr. 36 B., Augsburg.
Rademacher, Fabrikbesitzer, Carolinenthal bei Prag.
Radziszewsky, Dr. Br., Prof., Universität, Lemberg.
Raimann, E., Professor an der Landes-Ober-Realschule, Kremsier, [Mähren.
Rath, Dr. G. vom, Lauersfort bei Crefeld.
Rathke, Dr. B., Professor, Gr. Wallstr. 2, Halle a. S.
Rauch, Dr. Otto, Basel, Horburgstr. 12.
Raumer, Dr. Ernst von, Erlangen, Schlossplatz 3.
Raýmann, Bohuslav, k. k. böhm. Polytechnicum, Prag.
Rechenberg, C. von, stud. chem., Sternwartenstr. 37 IV, Leipzig.
Reibenschuh, Dr. Ant. Fr., Professor a. d. Realschule, Graz.
Reichardt, Dr. E., Professor, Jena.
Reichardt, Dr. H., Dessau.
Reimer, Dr. K., Holzminden.
Reincke, Dr. J., Darmstadt, Ernst-Ludwigestr. 3.
Reinhardt, G., stud. chem., Leipzig, Neustädter Steinweg 18.
Reinhart, Th., Préparateur de chimie à l'academie, Neuchâtel.

Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Rellstab, Dr., Kaiserl. Marineschule, Muhliusstr. 93, Kiel.
Remelé, Dr. A., Prof., Eberswalde.
Remmers, Dr. Ludw., Hildesheim.
Remsen, Dr. Ira, Prof., Johns Hopkins University, Baltimore, Md.
Renesse, Dr. J. J. van, Wageningen, Holland.
Retschy, Dr. G., Lehrte.
Retschy, Dr. Herm., adr. Stackmann & Retschy, Lehrte (Hannover).
Rettberg, Apotheker, Gr. Schneen bei Friedberg bei Göttingen.
Reverdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève.
Reychler, Albert, St. Nicolas, Prov. Flandern (Belgien).
Reymann, Dr. Siegbert, Apotheker, Bärenstein.
Rhien, Ferd., Professor an der Industrieschule, Kaiserslautern.
Rhodius, G., Fabrikbesitzer, Burgbrohl a. R.
Richter, K., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Richter, V. von, Professor, Zwingerplatz 3, Breslau.
Ricketts, Dr. Pierre de, Professor, School of Mines, New-York.
Riemerschmid, H., Maximilianstr. 37, München.
Riese, Dr. F., Kuttenhofweg 23, Frankfurt a. M.
Riess, Dr. Joh., Augustinergasse 13, Heidelberg.
Rietschel, Georg, Chemiker, Schlade a. Harz.
Riggs, G. W., Care of Professor W. B. Potter, Washington University, St. Louis, Mo., U. St. A.
Rilliet, Albert, Genf.
Rimbach, Dr. E., Apotheker, Jülich.
Rinne, Dr. A., Fabrikstr. 26, Ruhrort.
Rising, Dr. W. B., University of Calif., Berkeley, Alameda Co., Calif.
Rittershausen, Dr. Aug., Apotheker, Herborn, Nassau.
Ritthausen, Dr. H., Prof., Tragheim, Kirchenstr. 77, Königsberg i. Pr.
Robbins, C. A., 91 Fultonstr., New-York.
Roderburg, Dr. Fritz, pr. Adr. J. Roderburg & Co., 252 Rue de Bruxelles, Löwen, Belgien.
Roemer, Dr. Herm., care of Dr. Schunk's Laboratory, Kersall near Manchester.
Roemer, Dr. Peter, Alizarin-Fabrik von C. Neuhaus, Stockmannsmühle, Elberfeld.
Roesch, Dr. Ludwig, Türkenstr. 41 II links, München.
Roessiger, Arthur, Stud., Leipzig, Lessingstr. 12 bei W. Neuschutz.
Roessler, H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.
Roethlingshöfer, Carl, Drozdow bei Czerhowitz (Böhmen).
Rogge, Chemiker, per Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Rohde, Dr. W., Eldena i. Pomm.
Rohn, Dr. Wilh., Landw. Versuchs-Station, Darmstadt.
Romburgh, P. van, Wonkersteeg 8, Leiden.

Romeny, J., Hartenstraat 26, Amsterdam
Roos, Dr. P. F. van Hamel, 146 Spuistr., Amsterdam.
Rose, Dr. A., Fabrikdirector, Schöningen bei Braunschweig.
Rose, Dr. F., Prof., Fegergasse 3, Strassburg (Elsass).
Rose, Dr. H., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Rosenthal, Dr. G., London SW. bei Condy & Rosenthal, Wandsworth Bridge, Warff, Fulham.
Rosenthal, Dr. J., Professor, Erlangen.
Rossum, A. van, Adler-Apotheke, Paderborn.
Rost, Dr. Adalbert, Lehrer d. Chemie a. d. höh. K. Gewerbeschule, Königsthor 1, Cassel.
Rotering, Dr. Ferd., Apotheker, Kempen, Reg.-Bez. Düsseldorf.
Rothe, C. E., Chemiker, bei Th. Peters in Chemnitz.
Rother, Dr. Paul, per Adr. Capelle & Gätschenberger, Fürth.
Royle, Thomas, The Cedars, West Ham Park E.
Rücker, Dr. August, Gross-Umstadt i. Hessen.
Rüdiger, Herm., Magister der Pharmacie, Stadlau bei Wien.
Rügheimer, Dr. Leopold, Fleethörn 38, Kiel.
Rudnew, Dr. Woldemar, Techn. Universitäts-Laboratorium, Kasan.
Rudolph, Dr. Christian, Chem. Universitäts-Laboratorium, Göttingen.
Rudzinski-Rudnow, Ed. von, Chem. Univers.-Laborat., Würzburg.
Rump, Ch., Chemiker, Hannover.
Rumpf, Dr. G., Koselstr. 10, Frankfurt a. M.
Rundspaden, Dr., Hameln an der Weser.
Ruoff, Dr. Georg, pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau.
Sachsse, Dr. Robert, Leipzig, Schloss Pleissenburg.
Sachtleben, Rud., Univ.-Laborat., Halle a. S.
Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S.A.
Salathé, F., Assistent Sig. Ventura Christoforo (Lombardia), Vezza d'Oglio, Italien.
Saligny, A. de, Strada Scaunele 21, Bukarest.
Salkowski, Dr. H., Münster i. W.
Salomon, Dr. F., Chem. techn. Laborat. d. Polytechn., Braunschweig.
Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter Handels-Chemiker, Hamburg.
Santos e Silva, J. dos, Universitäts-Laborat., Coimbra (Portugal).
Sauer, cand. chem., Barmen, Alleestr. 168.
Saur, Dr. Richard, Flamersheim, Reg.-Bez. Cöln.
Saytzeff, Alex., Prof. d. Chemie an d. Univers., Kasan.
Saytzeff, Mich., in Kasan.
Schaal, Dr. Eug., Paulinenstr. 61 b. III, Stuttgart.
Schacherl, G., Assistent a. Univ.-Laborat., Gratz.

Schack-Sommer, Dr. G., care of Mrs. Crossfield, Barrow & Co., [223 Wanshall Road, Liverpool.
Schaer, Dr. Ed., Docent, Zürich.
Schaertlin, Gottfried, Cand. ph., Hinterer Burgweg 4, Basel.
Schäfer, Dr. F. W., Wiesbaden, Moritzstr. 16.
Schaffner, M., Fabrikdirector, Aussig (Böhmen).
Schäuffelen, Dr. A., Maximilianstr. 41/2, München.
Schdanoff, Eug., Chem. Laborat. der Universität, St. Petersburg.
Scheele, Dr. E., Polytechnicum, Aachen.
Scheffer, Dr. J. D. R., Lehrer d. höher. Bürgerschule, Breda, Holland.
Scheffer, Dr. G., Ultramarinfabrik, Pfungstadt bei Darmstadt.
Scheid, Dr. Max, Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Scheiding, Dr. F., Hannöv. Minden.
Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig.
Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen.
Schiel, Dr. J., Baden-Baden.
Schiff, Dr. Rob., Istituto chimico dell' università, Via Panisperna, Rom.
Schiller, Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.
Schindler, Martin, St. Saturnin les Avignon, Dep. Vaucluse.
Schleisner, Axel, Ryesgade 125 a, Kopenhagen.
Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Schlumberger, Albert, 26 Rue Bergère, Paris.
Schmid, Heinr., Assist. a. d. Schule f. industr. Chemie, Mülhausen i. E.
Schmidt, Ed., Apotheker, Vernex-Montreux, Schweiz.
Schmidt, Dr. Carl, Prof., Chem. Labor. d. Universität, Dorpat.
Schmidt, Dr. E., Universitäts-Laboratorium, Halle a. S.
Schmidt, Dr. Gust., Zürich, Bergstr. 12.
Schmidt, Dr. O., Professor an der Thierarzneischule, Stuttgart.
Schmidt, Walter, Tauchaerstr. 6 b., Leipzig.
Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden.
Schmitz, Dr. A., pr. Adr. A. Weyermann Söhne, Leichlingen b. Cöln.
Schmitz, Dr. Hubert J., Ingham University, Leroy, New-York.
Schmöger, Dr. M., Assist. a. agric.-chem. Laborat. d. Univers. Göttingen.
Schnapp, Dr. Heinr., Calcar, Rheinprovinz.
Schneider, Dr. W. von, Hofrath, Maksimilianowskaja-Str., Haus [Merz, St. Petersburg.
Schnell, Dr. A., Burgdorf, Schweiz.
Schnutz, Theod., Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Schober, Dr. J. B., Realschule, Amberg.
Schöller, F., Fabrikbesitzer, Opladen.
Schöller, Rich., per Adr. Frau Schanz, Heidelberg, Hauptstr. 59.
Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie a. d. landw. Akademie Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moscau.
Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Wien.
Schrader, Ernst, Stud. phil., Königsstr. 80, Königsberg i. Pr.

Schraube, Dr. C., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Schrauf, Prof. d. Mineralogie, Universität, Wien.
Schreder, Dr. J., Comédiengasse 1, Wien II.
Schreiber, Dr. G., Schlebusch i. Rheinpr.
Schreiber, Dr. Gerh., Lehrer der Chemie an der öffentl. Handels-[lehranstalt, Chemnitz.
Schreiner, Lud., Stud., Univ.-Laborat., Tübingen.
Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach.
Schreurs, H. J. H., Nieuwe Ryn, Leiden.
Schröder, A., Göttingen, Groner Chaussée 6.
Schröter, Hugo, Fabrik von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Schrötter, Hugo, Chem. Univers.-Laboratorium, Wien.
Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz.
Schumann, Dr. Otto, Neckarstr. A 9, Tübingen.
Schukowsky, Dr. A., Pharmaceut. Laborat. d. Univ. Moskau.
Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn.
Schultz, Dr. G., Chem. Institut im Akademiegebäude, Strassburg i. E.
Schultz, Dr. Rich., Fürstenstr. 13, Stassfurt.
Schultz, Dr. H., Magdeburg.
Schultz, Dr. Jul., Braunschweig.
Schultze, Dr. Hugo, Prof. u. Director der landw. Versuchs-Station, Braunschweig.
Schulz, Rudolf, Chem. Universitäts-Laborat., Würzburg.
Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich.
Schulze, Dr. Otto, Zörbig, Markt No. 33.
Schunk, Dr. E., Kersall near Manchester.
Schwab, L. C., Assistent a. chem. Laborat. des Athenaeum illustre, [Groeneburgwal, Amsterdam.
Schwanert, Professor H., Greifswald.
Schwarz, Dr. Alfred, Rosslau a. E., Markt.
Schwarz, Dr. H., Professor an der techn. Hochschule, Graz.
Schwarze, Dr. Felix v., Chem. Laborat. d. Kgl. Polytechn., Dresden.
Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern.
Schwengers, F., Chemiker, Uerdingen a. Rhein.
Schwöder, H., Zuckerfabriksverwalter in Austerlitz bei Brünn.
Seidel, G., stud. chem., Phys.-chem. Laborat. der Univers., Leipzig
Seidel, Max, Fabrik-Director, Worms a. R.
Seippel, Dr. C., Alleestr. 70, Barmen.
Semper, Dr. Aug., 17 Patshall Road, Kentish Town, London NW.
Sendtner, Dr. R., Ludwigstr. 2 II, München.
Senff, Oswald, Calbe a. d. Milde (Altmark).
Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein.
Senhofer, Dr. C., Professor, Innsbruck.
Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Leipzig, Thornerstr. 12.
Seubert, Carl, Chem. Laboratorium, Tübingen.
Seybel, Paul, Liesing bei Wien.

Seyberth, Dr. Herm., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Seyferth, Dr. A., Director der Zuckerraffinerie, Braunschweig.
Shadwell, John, Poppelsdorf. Allee 94, Bonn.
Sicherer, J. C. L., Hofspui (v. Gaalen), 'S. Gravenhage (Holland).
Sieber, Dr. B., Chemiker, Basel, Eulerstr. 78.
Sieg, Paul, Heidelberg, Hauptstr. 155.
Siegle, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart.
Siegwart, Ed., Chemiker der Fabrik zu Schweizerhalle bei Basel.
Siepermann, Dr. W., Dresden, Winkelmannstr. 12.
Siewert, Dr. Max, Prof., Director der landw. Versuchs-Station Poggenpfuhl 10, Danzig.
Sigel, Dr. Otto, Charlottenstr. 19, Stuttgart.
Silber, Dr. Paul, Blaufarbenwerk, Marienberg bei Benzheim.
Silva, R. D., Rue soufflot 19, Paris.
Simpson, W. S., Randolphgardens, Carlton Road Hilburn, London.
Sintenis, Dr., adr. F. Bayer & Co., Elberfeld.
Sipöcz, Ludwig, Assistent am Laboratorium des Professor Ludwig, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.
Skraup, Dr. Zdenko, Assistent am Univers.-Laborat., Wien IX.
Smith, Dr. Edgar F., Assist. a. Chem. Labor. d. Univ. Philadelphia, Pa.
Smith, Harry John, 27 Buckingham Terrace, Great Western Road, Glasgow.
Smith, Dr. Angus, F. R. S., Manchester.
Smith, Watson, Frau Wittwe Schreiber, Plattenstr. 42, Fluntern, Zürich, Schweiz.
Smith, Dr. W. French, Somerville Station, corn. Somerville Ave & Bowstr., Boston, Mass.
Smyth, Geo A., University of Vermt, Box 115, Burlington, Vermont.
Sommaruga, Dr. E. Frhr. von, Wien.
Sonne, Wilh., Chem. Laborat. der Univers., Würzburg.
Sostmann, E., Zuckerfabrik, Minsleben bei Wernigerode.
Southworth, M. S., Williamstown, Mass.
Souza, A. Ennes de, Peterstr. 76, Freiberg in Sachsen.
Specht, C., Fabrikant, Langegasse 736, Prag.
Spiegelberg, Dr. Ludw., landwirthschaftl. chem. Versuchsstation, Halle a. S.
Spiess, Ernst, Professor der Chemie am Realgymnasium, Nürnberg.
Spiess, G., Secret. der Kais. Leopold. Carol. Deutsch. Akad. der Naturforscher, Dresden.
Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N.
Spiller, Will., 9 Fenchurchstr., London.
Spindler, Dr. H., Salzuflen bei Herford.
Spitzer, Dr. F. V., Maximilianplatz 12, Wien IX.

Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich.
Stackmann, Dr. W., Lehrte.
Städel, Dr. W., Professor, Münzgasse, Tübingen.
Stahl, Dr. C., Tacony Chemical Works, Bridesburg, Philadelphia Pa.
Stahlschmidt, Professor, Polytechnicum, Aachen.
Stecher, R., Apotheker, Stade (Hannover).
Steimmig, G., Dirigent der Zuckerfabrik, Bahrendorf bei Langenweddingen.
Steimmig, Rud., Buttermarkt 15, Danzig.
Stein, Siegfried, Kaufmann, Clemensstr. 4, Bonn.
Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob. Ungarn.
Steiner, Dr. A., Wien, Wieden, Hauptstr. 37 II.
Stelzer, Dr. W., Pegau bei Leipzig.
Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Schulstr. 1, Hamburg.
Stiefel, H. C., Manheim.
Stillman, John M., University of Californien, Oakland, Californien.
Stohmann, Professor F., Universität, Leipzig.
Stölzel, Professor C., Polytechnicum, München.
Storck, F., Chemiker, Cattun-Manufactur, Prag-Smichow.
Strakosch, Dr. J., Zuckerfabrik, Hohenau bei Lundenburg i. Mähren.
Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg.
Strokirk, C. G., Ingenieur, Agric.-chem. Versuchs-Station, Skara, Schweden.
Stromeyer, Aug., Chem. Univers.-Laboratorium, Göttingen.
Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.
Struve, Oscar, stud. chem., Adelbyelunt bei Flensburg.
Struve, Dr. H., Tiflis.
Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska. U. S. A.
Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart.
Stuckenberg, Dr. K., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Stünkel, Carl, Göttingen, Geismarer Chaussee 4 B.
Stutzer, Dr. A., Landw. Versuchs-Station, Bonn.
Suchsland, R., Swansea (England).
Suckert, Dr. Jul. Care of Henry Gelien, 155 Maiden lane, New-York.
Suida, Dr. Wilh., Wien, Schlösselgasse 24.
Sutton, Francis, Norwich, England.
Swarts, Professor Th., Universität, Gent.
Szembek, Georg Graf von, Batorystr., Gebhardts Haus, Krakau.
Tatarinoff, Dr. Paul, Chem. Laborat. des Polytechnic., München.
Tappeiner, Dr. H., Assistent am Patholog. Institut, München.
Tawildarow, Dr. Nicol., technolog. Institut, St. Petersburg.
Taube, Dr. E., Privatdocent an der Universität Jena.
Telle, Apotheker, Leipzig.

Than, Dr. C. von, Prof., Universitäts-Laborat., Landstr. 42, Pesth.
Thanisch, Dr. H., Berncastel a. d. Mosel.
Thiel, Dr. C. E., Prof. der Chemie, 44 Heinrichsstr., Darmstadt.
Thomson, Alonzo L., pr. Adr. Thomson & Muth, Baltimore.
Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh.
Thomson, George C., Glasgow, 77 Hill Street, Garnet Hill.
Thorne, Leon. Temple, Elephantengasse 20, Würzburg.
Thörner, Dr. Wilh., Osnabrück.
Tibiriçá-Piratininga, Jorge, Friedhofgasse 6, Zürich.
Tieftrunk, Gasanstalt, Magdeburg.
Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern).
Tilden, Dr. W. A., Ite College, Clifton near Bristol, England.
Tillmanns, Dr. C., Fabrikbesitzer, Crefeld.
Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen.
Toeigl, Johann, Apotheker, Spalata.
Tollens, Dr. B., Professor am Agricult.-chem. Laboratorium der Univers., Göttingen.
Topf, Gust., München, Amalienstr. 75.
Topp, Dr. Hermann, Gunter, Schröder & Co., Harburg a. E.
Traube, Dr. Moritz, Junkerstr. 7, Breslau.
Traun, Dr. H., Marienthal bei Wandsbeck i. Holstein.
Trautmann, V., Institutsvorsteher in Frankenthal a. R.
Treadwell, F. P., Univ.-Laborat, Heidelberg.
Treumann, Dr. J., Kramerstr. 18, Hannover.
Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt.
Tschermak, Prof. Dr. G., Wien.
Tscherniak, Dr. S., 1 Place de la Croix Rouge, Paris.
Tuchschmidt, Dr. C., Prof., Ennenda bei Glarus.
Typke, Paul Geo W., 3 Wimpolestr., Cavendish Square, London W.
Tykociner, Heinr., stud. chem., Carlsruhe, Waldhornstr. 31.
Ulbricht, Dr. R., Prof., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar. Altenburg.
Upmann, Dr. J., Oestrich a. R.
Urbanis, Silvie, Chemiker, Triest.
Urech, Dr. F., Assistent a. d. polytechn. Schule, Stuttgart.
Urich, Dr. A., Micheln bei Merseburg.
Valente, Dr. L., Istituto chimico, Via Panisperna, Rom.
Valentin, Will., School of Science, South-Kensington, London.
Velden, Dr. Ad. von den, pr. Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln.
Ventura, C., pr. Adr. E. Bernoni in Genova p. Ponte decimo, Oberstass-Zürich.
Viefhaus, A., Techniker, adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Vierthaler, Aug., Prof. a. d. Akademie f. Handel u. Nautik, Triest.
Virchow, Carl, Bremen, Tiefe 9.
Vischer, S., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Vital, Dr. G., Rom, San Guiseppi Capo de Case.

Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld.
Vogel, Professor A., Jägerstr. 7, München.
Vogt, G., Ingénieur, 14 Rue de Rivoli, Paris.
Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze.
Voigt, Dr., Director der Paraffin- u. Mineralölfabrik Gerstewitz bei Weissenfels.
Voigtländer-Tetzner, Emil, Schweizerthal bei Burgstädt i. Sachsen.
Voit, Dr. C., Professor, Universität, München.
Volhard, Dr. J., Professor, Universität, München.
Völker, Dr. O., Votic, Böhmen.
Vorbach, Emil, Hüttenmeister d. Prager Eisenindustrie-Gesellschaft, Kladno, Böhmen.
Voorhees, Herm., John Hopkin's University, Baltimore.
Vormbaum, F., per Adr. J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.
Vortmann, G., Chemiker, Wien, Wieden, Hauptstr. 57 II., Thür 7.
Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Fresenburg per Oldesloe in Holstein.
Wachendorf, Dr. Carl, Meckenheimerstr. 47, Bonn.
Wagner, Gust., Amalienstr. 81, Carlsruhe.
Wagner, Geo., Chem. Laborat. d. Universität, St. Petersburg.
Wagner, Paul, 27 Heinrichstr., Cöthen,
Wagner, Dr. Rich.. Assistent am agric.-chem. Laborat., Kiel.
Wagner, W., Apotheker, Alter Markt 36, Frankfurt a. M.
Wahl, Emil, Assistent am Universitäts-Laboratorium, Zürich.
Wald, Heinrich, Practicant a. K.K. Haupt-Münz-Amt, Wien.
Waldschmidt, Dr. Ernst, Wildungen i. Fürstenth. Waldeck.
Waldthausen, Adolf, Villa Sonnenburg, Wesseling bei Cöln.
Wallace, Shippen, Burlington, New-Jersey, U. S. A.
Wallach, Dr. Otto, Professor. Univ.-Laborat., Bonn.
Waller, Prof. Elwyn, School of Mines, New York.
Wanstratt, Dr. R., Marnixkade Q. Q. 7, Amsterdam.
Warder, R. B., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Warnecke, Dr. Georg, Hof-Apotheke, Hannover.
Wartha, Vinc., Professor der Chemie, Buda-Pesth.
Wasserfuhr, Emil, Chemiker, Einergraben bei Barmen.
Wassermann, Dr. Max, 39 Rue des Écoles, Paris.
Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool.
Weddige, Dr. A., Privatdocent u. Assistent am Univ.-Lab. Leipzig.
Weidel, Dr. Hugo, I. Chem. Univers.-Laborat., Währingerstr. 10, Wien IX.
Weigelt, Dr. Curt, Dir. d. landw. Vers.-Station, Rüfach, Oberels.
Weil, Fr., Ing. des arts et manuf., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris.
Weiler, Dr. Julius, per Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln.
Wein, Dr. Ernst, Assistent d. landw. Versuchs-Station, Louisenstr. 46, [München.
Weinmann, Joh., Chemiker, St. Ludwig b. Mülhausen i. E.

Weirich, Julius, Chemiker bei Aug. Schumann, Lingolsheim bei Strassburg i. E.
Weiss, Dr., Apotheker, Ludwigshafen a. R.
Weiss, Bernhard, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Weith, Dr. W., Prof., Universität, Sonnenbül, Fluntern, Zürich.
Welde, H., Stud., Ritterstr. 45 II, Leipzig.
Welkow, Dr. A., Professor a. d. Universität, Agram.
Wenghöffer, Dr. Ludw., Lehrer am Technicum in Rheydt.
Weppen, Dr. Herm., Blankenburg a. Harz.
Werner, E., Universitäts-Laboratorium, Odessa.
Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien.
Weskott, Friedrich, 116a Königs-Str., Elberfeld.
West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt.
Wibel, Dr. Ferd., Hamburg.
Widmann, Dr. O., Univers.-Laboratorium, Upsala.
Wiebel, Dr. Karl, Prof. der Chemie am akadem. Gymnasium, Domstr. 5, Hamburg.
Widnmann, Dr. E., Assistent, München, Landwehrstr. 28.
Wiegand, Dr. Fr., 211 Billhoerner Roehrendamm, Hamburg.
Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV.
Wiesinger, Dr. H., Assistent, Chem. Laboratorium, Göttingen.
Wigmann, L. W. Th., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
Wilde, de, Professeur de l'école militaire, Brüssel.
Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig.
Willgerodt, Dr. C., Privat-Docent, Freiburg i. Br.
Williams, John, F. C. S., adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London.
Willm, Dr. E., chef des travaux chimiques de la faculté de médicine, Boulevard Monte Parnass 82, Paris.
Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, Mähren.
Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg, Sachs.
Winther, Dr. A, Wellingore, Grantham, Engl.
Wischin, Dr. G., care of Hardman, Esqu., Milton, Stoke on Trent, England.
Wischnegradsky, Alexis, Chem. Laborat. d. Univ., St. Petersburg,
Wislicenus, Dr. J., Professor, Universität, Würzburg.
Witt, Dr. Otto N., Star Chemical Works, Brentford, London W.
Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock.
Wittenstein, Dr. E., adr. Gustav Wittenstein, Barmen.
Wittlinger, Dr. C., Speyer.
Wölz, Adolf, Chemiker, Anilin-Fabrik zu Ludwigshafen a. R.
Wolf, Dr. Alfred, Huddersfield, London, 2 Gledholt Road.
Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware.
Wolff, Dr. Jos., Biberich a. Rhein.

Wolff, Dr. C. E., Chem. Fabrik von H. Trommsdorff, Erfurt.
Wolffhügel, Dr. Gust., Privat-Docent und I. Assistent am hygien. Institut, München.
Wolkenhaar, Dr. Otto, Apotheker, Leer in Ostfriesland.
Wolmann, St., Firma Gebr. Glossier, Dampfkesselschmiede, Frankenthal, Bayr. Pfalz.
Wolters, Dr. W., Kalk bei Cöln.
Woodcock, Reginald Cowdell, Assistent, 23 Abingdon St., Westminster, London.
Wreden, Dr. Felix, Berginstitut, Qu. 28, St. Petersburg.
Wright, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W.
Wroblewsky, Dr., technol. Institut, St. Petersburg.
Wrubl, F., Assistent a. chem. Laborat. der Hochschule für Bodencultur, Laudonstr. 17, Wien VIII.
Wrzesinski, Stanislaus, J. Brönner's Alizarinfabrik, Frankfurt a. M.
Wunder, Dr. G., Prof., Director an der Kgl. höheren Gewerbeschule, Chemnitz.
Wunder, Justin, Lauf bei Nürnberg.
Wurster, Dr. C., Chem. Laboratorium, München.
Wydler, Wilh., Chemiker, Aarau, Schweiz.
Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thann i. E.
Zaengerle, Professor M., Realschule, München.
Zander, Otto, Chem. Universitäts-Laboratorium, Greifswald.
Zanni, Dr. Jos., Stamboul 1 u. 2, Constantinopel.
Zeidler, Dr. Franz, Retz, Nieder-Oesterreich.
Zeidler, Dr. Othmar, Assistent am Univers.-Laboratorium, Wien.
Zeitschel, Dr. Emil, Marburg i. H.
Zerener, Dr. H., Berlinerstr. 1a, Magdeburg.
Ziegesar, Hein., Bar. v., Etgersleben b. Egeln, Reg.-Bez. Magdeburg.
Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M.
Zierold, Dr. Geo., pr. Adr. J. R. Geigy, Anilinfarben-Fabrik, Basel.
Zincke, Dr. Th., Professor, Marburg.
Zirnité, Dr. Georg, Landw. Versuchs-Station, Altmorschen.
Zoeller, Dr. Ph., Professor, Chem. Laborat. d. K. K. Hochschule für Bodencultur, Wien.
Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln.
Zorn, Dr. W., Analyt. Laboratorium des Polytechnicum, Zürich.
Zotta, Vict. von, Adjunct a. Universitäts-Laboratorium, Prag.
Züblin, Dr. Julius, pr. Adr. K. Oehler in Offenbach a. M.
Zulkowsky, K., Prof. d. chem. Technologie a. K. K. Institut zu Brünn.

2. Ausserordentliche.

Alsberg, M., Dr. phil., New-York, 43 Johnstr.
Andresasch, Rudolph, Graz.
Antz, K., Chem. Laborat. des Polytechnicums, München.

Aufschläger, Dr. G., Assistent, Chem. Laborat. d. Polytechnicums, Dresden.
Babcock, S. Moulton, Göttingen, Universitäts-Laboratorium.
Barsilowsky, J., Assistent, Chem. Universitäts-Laboratorium, Kiew.
Bauknecht, A., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Baumert, Georg, Assistent an der agriculturchem. Versuchsstation zu Halle a. S., Karlstr. 11.
Baur, Albert, Chem. Laboratorium, München, Arcisstr. 1.
Bayne, Herbert A., Halifax, Canada.
Beckmann, Ernst Otto, Garnison-Lazareth, Strassburg.
Bělohoubek, Assistent, Chem. Laboratorium, Prag.
Berendes, Dr. Joh., Assistent an der landwirth. Versuchsstation in Breslau, Matthiasplatz 6.
Bernheimer, Oscar, Wien VIII, Lenaugasse 76.
Beyer, Bruno, Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Briest, Otto, Betriebs-Dirigent der Harzer Werke zu Rübeland und Zorge.
Bock, Joh., Chem. techn. Laborat. des Polytechnicums, Carlsruhe.
Bogdanoff, A., Assist., Chem. Universitäts-Laborat., Petersburg.
Buchler, Herrm., Chininfabrik, Braunschweig.
Busch, Julius, Dr. phil., Bonn, Hundsgasse 5.
Buschka, K., Dr. phil., München, Arcostr. 14.
Chapman-Jones, Henry, Assistent, Chem. Laborat. a Royal College of Chemistry in London, Highbury 166, Blackstock Road.
Ciamician, Giacomo, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Claassen, Dr. Herrm., Aschbuden p. Grunau, Westpreussen.
Clark, William Juglis, Edinburgh, 26 S. B. Canongate.
Clemm, Dr. Hugo, Ludwigshafen a. R., Director der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik.
Crossley, John H., British Alcali Works in Widnes, Lancashire (England.)
Damm, Gust., Neues Chem. Laboratorium, Tübingen.
Dobbin, Leonard, Franziskanergasse 2, Würzburg.
Dudley, William L., 320 Johnstonstr., Cavington, Kentucky.
Eisenberg, Julius, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Emmert, August, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Endemann, Dr. Herrm., 128 Worth-Street, New-York.
Erlenwein, R., Königsbach bei Neustadt a. d. Hardt.
Falk, Dr. F. A., Professor, Kiel.
Feder, Ludw., Dr. med., Physiolog. Institut, München.
Fick, Dr. Ad., Professor der Physiologie, Würzburg.
Fischer, Jos., Chemiker der österreich. Alizarinfabriks-Gesellschaft, Königsberg bei Eger in Böhmen.
Fleck, H., Teplitz.
Fleischer, Rich., Dr. med., Privat-Docent, Erlangen.
Frank, Dr. G., Fabrikbesitzer, Küppersteg bei Cöln.

Frick, W., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i./Br.
Friederici, Dr. Theodor, Chem. Univ.-Laborat., Königsberg i./Pr.
Fürth, Hugo, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Gallik, Geza, Apotheker, Sator Allya Ujehly (Ungarn).
Geisler, Carl, Chem. Laboratorium, München, Arcisstr. 1.
Gerlach, Albert, Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Gerresheim, H., Assistent, Techn.-chem. Laboratorium des Polytechnicums, Aachen.
Gilm, Dr. Hugo von, Ober-Realschul-Professor, Wiener-Neustadt.
Grossheintz, Henry, Paris, Rue d'Assas 76.
Gukassianz, P., Baku, Kaukasien, Russland.
Gundelach, Carl, Manheim.
Gundelach, Emil, Manheim.
Guthzeit, Max, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Gyiketta, J., p. Adr. Farbenfabrik v. Feuerlein, Stuttgart-Feuerbach.
Haarhaus, W., Göttingen.
Hagemann, John, University of Cincinnati, Ohio.
Hahn, Eduard, Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Hake, Cecil N., Stassfurt.
Harting, Aug., Assistent am chem. Laboratorium d. University of California, Berkeley.
Harperath, Chem. Laboratorium des Polytechnicums, Carlsruhe.
Hartwig, Ernst C., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Hasselt, A. van, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Assen (Holland).
Hassenkamp, Dr. Hugo, Elberfeld, Vogelsaue 6.
Hausen, H., Freiburg i./Br., Herrenstr. 23.
Hausser, C., pr. Adr. Würth & Co., Wien VII, Ulrichsplatz.
Haussmann, Wilh., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Hemp, Werner, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Henrich, G., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Herbst, E., Chem. Universitäts-Laboratorium, Halle a. S.
Herez, Dr. Moritz, Apotheker in Miscólcz (Ungarn).
Hertlein, Ferdinand von, Besitzer der Adlerapotheke in Würzburg.
Hessert, Jul., Lehrer an der Realschule in Neuburg a. D.
Herzig, Joseph, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Hochreutiner, G., Assistent, Charmettes A., Lausanne.
Hoffmann, Emilius, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Hofmann, Albert, Physikal. Laboratorium, Heidelberg; Ploekstr. 56a.
Hölzl, C., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Hoogewerff, Dr., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Rotterdam.
Hartmann, G., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Horadam, Jos., Director der Ultramarinfabrik Bilk bei Düsseldorf.
Hösch, Fritz, Fabrikant, Barmen.
Howe, Allen B., Chem. Institut, Strassburg i. E.

Jacobsen, Dr. G., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Jaeger, Carl, pr. Adr. Farbenfabrik von Reinh. Flach, Chemnitz, Reichsstr. 1.
James, W. John, Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Jayne, Harry W., Chem. Universitäts-Laboratorium, Heidelberg.
Junker, Paul, Lehrer in Rendsburg.
Kalvoda, L., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Kamenski, Iwan, Moskau, Marosseika, Haus Ermejeff.
Kappeler, C., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Kinkelin, F., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Kirchner, Henry, Dynamitfabrik, Schlebusch.
Kjeldahl, Vorsteher des Carlsberg-Laboratoriums, Copenhagen.
Klein, Otto, Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Kleinschmidt, Fritz, Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Knapp, Rich., Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Knorre, Alfred, Hamburg, Georgsplatz 4.
Kochler, Carl, Offenbach a. M., Liebererstr. 84.
Koechlin, Georges, Fluntern, Zürich, Wiesenstr. 1 bei Frau Rohr.
Köhler, Leipzig, Rossstr. 15 III.
Kohlrausch, Dr. F., Professor, Würzburg.
Koimzoglus, J., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
König, Hans, Chem. Laboratorium, München, Arcisstr. 1.
Konigel-Weisberg, Gilbacher, Actienzuckerfabrik, Wevelinghofen (Rheinprovinz).
Kopp, Dr. Herrm., Assist. am chem. Laboratorium für angewandte Chemie, Erlangen.
Kothe, Gust., Mühlhausen, Thüringen.
Krey, Dr. Herrm., Director der Fabrik Webau bei Weissenfels.
Küffner, Carl, Zuckerfabrik, Diószegh (Ungarn).
Laar, Conrad, Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Lämmerzahl, M., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Lange, Dr. W., Neues chem. Laboratorium, Kiel.
Lebkowski, Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München,
Lehne, Adolf, München, Steinheilstr. 12.
Leonhardt, E., Realschullehrer, Wittenberg, Prov. Sachsen.
Liebmann, Adolf, Bonn, Meckenheimerstr. 62.
Lindemann, Dr. Otto, Okerhüttenwerke zu Oker.
Link, Dr. G., Chem. Laboratorium des Prof. Böger, München.
Lobry de Bruyn, Leiden, Houtstraat 5.
Loisinger, J., München, Theresienstr. 108 I.
Longo-Liebenstein, Dr. med. A. von, Klagenfurt.
Louis, D. A., Research Laboratory, Royal College of Chemistry, South Kensington, SW. London.
Lüdeking, Chas., Freiberg, Nonnengasse 99 II. bei Frau Kunis.

Luff, Arthur, Pearson, Demonstrator of Chemistry 18 Lieson Street Marylebone Road NW. London.
Luthy, Otto, Philadelphia, 334 North 3d Str.
Mac Gowan, 22 East Claremont Str., Edinburgh, Scotland.
Mackenzie, George S., Heidelberg.
Mahn, Edm., Chem. Fabrik in Pommerensdorf bei Stettin.
Mainzer, Carl, Karlsplatz 13, Freiburg i. Br.
Mallmann, F., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Mandt, Max, Dr. phil., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
Markendorf, M., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Marsdon, R. Sydney, Tapton Grove, Sheffield, England.
Martin, Dr. Paul, Universität, Jena.
May, Dr. Franz, Eschenheimer Landstr. 34, Frankfurt a. M.
May, Oscar, Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Mayer, Benj. F., pr. Adr. Carlebach & Cahn, Mainz.
Meyer, A. J., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Tiel (Holland).
Merril, Dr. N., Frédéric, Chem. Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Messerschmidt, A., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Miller, Heinr. von, Universitäts-Laboratorium, Wien.
Möhlau, Rich., Universität, Freiburg in Baden.
Morris, George, H., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Mott, Dr. phil. H. A., New-York, Wallstr. 98.
Mrozowski, J., Warschau, Franziskanskastr. 14.
Mühlhäuser, O., Polytechnicum, Stuttgart.
Muir, Archibald, Glasgow, 243 Sanchichallstr.
Müller, K., Chem. Laboratorium des Polytechnicums, München.
Münder, Dr. G., Chem. Fabrik von Bieber, Uhlenhorst bei Hamburg.
Nauen, Otto, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Niese, E., per Adr. Matthiessen & Wiechers, Jersey City.
Opwyrda, R. J., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Nymwegen.
Ostermaier, Herrm., Chem. Laborat. des Polytechnicums, München.
Otten, Carl, Chem. Universitäts-Laboratorium, Dresden.
Paterson, W. G. Spence, Edinburgh, Pittstr. 24.
Pechmann, Dr. H. Freiherr von, München, Schönfeldstr. 20 II.
Peters, Adolf, Landwirthschaftliche Versuchsstation, Hildesheim.
Pini, Dr. phil. J., Wolffenbüttel.
Plamineck, Gottlieb, Chem. Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Plimpton, R. T., Barfüsser Thor, Villa Schmidt, Marburg.
Ponndorf, Dr. L., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, Dresden.
Praetorius, Dr. Heinrich, Breslau, Gartenstr. 4.
Praetorius-Seidler, Gustav, Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Prochazka, Dr. Georg A., 162 Second avenue, New York.
Purdie, Thomas, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Pusch, Apotheker und Medicinalassessor, Dessau.

Reichardt, Dr. Emerich, Assistent, Universität Czernowitz.
Reimann, W., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Reingruber, Joh. Fried., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Reuter, Aug., Assistent, Chem. Universitäts-Laboratorium, Rostock.
Richardson, Clifford, Bonn, Weberstr. 48.
Rickmann, R., Kalk bei Cöln a. R.
Riebeck, Emil, Freiburg i. Baden, Zähringerstr. 9.
Risler, E., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. B.
Robinson, G. Carr, Edinburgh, University.
Robinson, J., Downside, Stocke Bishop, Bristol.
Röhre, Reiner, cand. chem., Chem. Laboratorium, Freiburg i. Br.
Rooseboom, H. W. B., Assistent am chem. Laboratorium der Universität Leiden.
Rosicki, Chem. Laboratorium der Cantonschule in Chur.
Rössler, William, Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie, Erlangen.
Rüdiger, Dr. A., Apotheker, Homburg v. d. Höh.
Sauer, A., Braubach, a. R., Nassau.
Schäfer, Dr. Paul, Mineralölfabrik Webau bei Weissenfels.
Schaumann, Wilh., Rostock.
Schlösser, A., Elberfeld.
Schlossmann, Theodor, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Schmidt, H., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Schmidt, Dr. Emil Balthasar, Lehrer an der Realschule zu Varel (Oldenburg), Teichgartenstr.
Schneider-Mundt, Jul., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Schnell, Wilh., Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Schnitzler, Otto, Schalke (Westphalen).
Schobig, Dr. Eug., Chem. Laboratorium, München, Arcisstr. 1.
Schonborn, Jul., Krakau.
Schulerud, Ludw., Chem. Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Schwennicke, Rob., Leipzig, Salzgasse 6 III.
Siats, Cuxhaven.
Snyders, Dr. A. J. C., Lehrer an der Realschule zu Zutphen (Holland).
Staub, A., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Stein, C. W., Apotheker, St. Gallen.
Stelzer, Dr. W., Pegau bei Leipzig.
Stempnewsky, Stanislaw, Assistent a. techn. Instiatut, St. Petersburg.
Stenhuis, Dr. W. J., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Almelo (Holland).
Stirner, G., München, Landwehrstr. 31.
Stoddard, Prof. J. T., Northampton, Mass. U. S. A.
Stricker, G., Bonn.
Stuart-Forster, Queen Anne's Mansions, Londons SW.

Sturler, A. L. de, Chem. Laboratorium der polytechn. Schule, Delft (Holland).
Sutter, L., Rector der königl. Realschule, Landau (Pfalz).
Tassinari, Gabriele, Rom, Istituto chimico, Panisperna.
Tedeschi, Vittorio, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Terrisse, H. A., Laborat. de Chimie, Place du Tunnel, Lausanne.
Theodor, Richard, Universitäts-Laboratorium, Königsberg i. Pr.
Thompson, C. M., Cambridge, Trinity College.
Thummel, Dr. Martin, Barmen.
Thurach, Hans, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Tönnies, Paul, München, Amalienstr. 51 II.
Trümpler, E., Polytechnicum, Zürich.
Voller, Fr., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Vollmar, Gust., Neues chem. Laboratorium, Tübingen.
Wagner, Julius, Leipzig, Brüderstr. 12.
Waller, F. G., Chem. Laboratorium der polytechn. Schule in Delft.
Wayne, E. S., Dr. med., Cincinnati, Ohio.
Weber, Dr. A., Assistent am chem. Universitäts-Laboratorium, Zürich.
Weber, Gust., Aachen, Neupforte 16.
Wegscheider, Rudolf, I. Universitäts-Laboratorium, Wien.
Weickert, Dr., Zuckerfabrik von Schöller, Peile und Brockhoff, Düren.
Weiland, Dr. W., Gröningen bei Halberstadt.
Weiss, J., Heidenheim (Württemberg. Cattun-Manufactur).
Westphal, Hauptmann a. D., Braunschweig.
Wiley, Dr. Harvey W., Prof. a. Agricultural College, Lafayette, Indiania.
Wilkens, Dr. Franz, Porz a. R. bei Wahn.
Wilm, Dr. Theodor, Chem. Laborat. d. technol. Instituts, St. Petersburg.
Wilm, Victor v., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Witthaus, Rud., Professor, New York.
Wolff, L., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Wollny, Dr. R., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Wülffing, Carl, Oberingelheim a. R.
Wundt, E., Neues chem. Laboratorium, Kiel.
Zeitler, Fr., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Zink, Alois, Oesterr. Alizarinfabriks-Gesellschaft, Königsberg bei Eger in Böhmen.
Zscheye, Herrm., Leipzig, Georgenstr. 30 II.
Zuber, Lorenz, Sabnitz bei Brix in Böhmen.

Zusammenstellung.

A. Ehren-Mitglieder	14
B. Lebenslängliche Mitglieder	49
C. Einheimische Mitglieder:	
1) ordentliche	160
2) ausserordentliche	24
D. Auswärtige Mitglieder:	
1) ordentliche	1390
2) ausserordentliche	242
	1879.

Die HH. Mitglieder werden höflichst ersucht, alle Adressen-Veränderungen dem Bureau der Gesellschaft, Georgenstrasse 34/36 NW., Berlin, anzuzeigen, damit keine Unregelmässigkeiten in der Versendung der „Berichte“ vorkommen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Jahrgang XI

Verzeichniss

der Schriften, welche die Bibliothek der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 12. Juni 1873 bis Ende December 1875 durch Schenkung, Tausch und Kauf erhalten hat;

zugleich

Katalog No. II.*)

[(V.) vom Verfasser; (T.) Tausch; (G.) Geschenk; (K.) Kauf.]

Kat.-Nummer.

I. Periodisch erscheinende Schriften.

69. Allgemeine Deutsche polytechnische Zeitung, herausgeg. von Dr. H. Grothe; 1. Jahrg. (1873); 2. Jahrg. No. 1 bis 15. (G.)
4. American Chemist; vol. III, IV, V, VI, No. 1 bis 8. (T.)
7. Annalen der Landwirthschaft, vom Kgl. Preuss. Landes-Oekonomie-Collegium; Jahrg. 1873. (T.) [Erscheint nicht mehr.]
10. Annali scientifici del R. Istituto Tecnico d'Udine; anno VII, 1873. (G.)
III, 125. Annali della Stazione Sperimentale Agraria d'Udine; anno II, 1872. (G.)
75. Annali dei Regii Istituti tecnico e nautico di Livorno; anno 1871/72 e 1872/73. (G.)
12. Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution, Washington 1871, 1872, 1873. (G.)
13. Archiv der Pharmacie; Jahrg. 1874, 1875: Jan. bis Oct. (T.)
14. Archives des Sciences physiques et naturelles, Génève; t. 47, 48, 49 (Nov. 1875.) (T.)
15. Archives néerlandaises; tome IV—X: livr. 3. (T.)
16. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. I—VIII.
17. Berichte der Kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, Leipzig, Jahrg. 1872, 1873: No. I und II. (T.)
20. Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B., Bd. I—V; Bd. VI, Heft 1—3. (T.)
22. Bulletin de l'Académie Roy. de Belgique; t. 36, 37, 38: No. 1—10. (T.)
73. Bulletin de l'Académie Imp. des sciences de St. Pétersbourg; t. XX, No. 1, 2. (T.)
62. Bulletin de la Société chimique de Paris t. 19—24, No. 10. (T.)
71. Bulletin de la Société industrielle de Rouen t. 1—3. (1873—1875). (T.)
73. Centralblatt für Agriculturchemie, herausgeg. von Dr. Rich. Biedermann, Jahrg. IV, 1875. (T.)
23. Chemisches Centralblatt, Jahrg. 1873, 1874, 1875: No. 1—49. (T.)
24. Chemisch-technisches Repertorium, herausg. von Dr. E. Jacobsen, Jahrgang 1873. (G.)
25. Comptes rendus de l'Académie des sciences, Paris t. 77—81, No. 22. (K.)
26. Deutsche Industriezeitung, Jahrg. 1873—1875, No. 50. (T.)
41. Dingler's polytechnisches Journal Bd. 210—218. (K.)
68. Gazzetta chimica Italiana, anno IV, V, fasc. 1—3. (T.)
68. Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt zu Wien Bd. 23—25, (1875), No. 1. (T.)

---

*) Der erste Katalog ist am 12. Juni 1873 erschienen.

Kat.-Nummer.

27. Jahresbericht der chemischen Technologie, herausg. von R. Wagner; Jahrg. 1871—1874. (T.)
III. 88. Jahresbericht des Lesevereines der deutschen Studenten Wien's, Jahrgang 1872/73. (T.)
70. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. Jahrg. 1872\73, 1873/74. (G.)
29. Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten zu Prag; Jahrg. 1870/71 bis 1873/74. (T.)
72. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiet der reinen Chemie; herausg. von H. Städel, Jahrg. I und II, 1873 und 1874. (G.)
77. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft; (in russischer Sprache) Bd. VII, No. 1—8. (T.)
82. Journal für praktische Chemie Bd. VIII—VII, No. 9. (T.)
79. Journal of Applied Chemistry, vol. X, No. 1—5. (T.)
83. Journal of the Chemical Society, Jahrg. 1864, 1865, 1868 — 1875, Nov. (T.)
67. Journal de Thérapeutique, publié par M. Gubler, 1. année, No. 1 et 2. (G.)
84. Landwirthschaftliche Jahrbücher Bd. II, (1873) — Bd. IV, Heft 2. (T.)
6. Liebig's Annalen der Chemie Bd. 170—179, Heft 2. (T.)
85. Maandblad voor Natuurwetenschappen; 2. Jahrg. (1871/72) — 6. Jahrg., No. 3. (T.)
86. Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, vol. IV. (1871.) (T.)
87. Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern, No. 812, 873; 1873—1875. (T.)
88. Monatsberichte der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1873 bis 1875, Aug. (T.)
89. Moniteur scientifique, Quesneville; t. III (1873) — t. V. (T.)
40. Der Naturforscher; Bd. IV (1871) — VIII, Nov. (G.)
66. Polytechnisches Notizblatt, herausgeg. von R. Böttger; Bd. 29 (1874) bis 30, No. 33. (G.)
43. Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester; vol. VIII (1868/69) — vol. XII. (T.)
44. Neues Repertorium für Pharmacie; Bd. XXII (1873) — XXIV, Heft 10. (T.)
74. Repertorium der Naturwissenschaften; 1. Jahrg. No. 1—13. (G.)
46. Revue hebdomadaire de Chimie, 4. année (1873) — 6. année, No. 41. (T.)
47. Revue scientifique 3. année (1873/74) — 5. année, No. 24. (T.)
49. Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien; Bd. LXVIII (1873) — LXVI, 5. Heft. (T.)
50. Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München; Jahrg. 1873—1875, 2. Heft. (T.)
54. Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt 1873 — 1875, No. 15. (T.)
56. Verhandlungen der Schweizer naturforschenden Gesellschaft; Jahresbericht 1872/73, 1873/74. (T.)
57. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1873—1875, Nov. (T.)
58. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich; Bd. XIV (1869), XVII—XVIII, Heft 4. (T.)
60. Zeitschrift für analytische Chemie; Bd. XII (1873) — XIV, Heft 3. (T.)

II. Lehrbücher und grössere Werke.

85. Allgemeine Deutsche Biographie, herausgeg. durch die historische Commission der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften; 1. Lieferung. Leipzig 1875. (G.)
69. Birnbaum, K. Leitfaden der chemischen Analyse, Leipzig 1873. (V.)
70. Bolley et Kopp, E. Traité des matières colorantes, dérivées du goudron de houille. Traduit par M. Gautier, Paris 1874. (V.)

Kat.-Nummer.

68. Classen, Alex. Grundriss der analytischen Chemie; I. Theil: Qualitative Analyse; Bonn 1873. (V.)
83. Classen, Alex. Grundriss der analytischen Chemie; II. Theil: Quantitative Analyse in Beispielen; Stuttgart 1875. (V.)
80. Czyrniansky, Emil. Unorganische Chemie; Krakau 1874. (In poln. Sprache; V.)
75. Drechsel. Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen; Leipzig 1874. (V.)
96. Elsner, F. Grundriss der pharmaceutischen Chemie gemäss den modernen Ansichten; Berlin 1876. (V.)
25. Fehling, H. v. Handwörterbuch der Chemie; Bd. I, Heft 10, bis Bd. II, Heft 5; Braunschweig 1874—1875. (G.)
99. Fischer, F. Die Verwerthung der städtischen und Industrie-Abfallstoffe; Leipzig 1875. (V.)
89. Fresenius, R. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse; I. Bd.; Braunschweig 1875. (G.)
74. Gesellschaft naturforschender Freunde in Berlin, Festschrift zur Feier des hundertjährigen Bestehens derselben; Berlin 1873. (G.)
20. Gmelin-Kraut. Handbuch der Chemie, Heidelberg 1873—1875. Anorganische Chemie, III. Bd., Liefg. 9—20; II. Bd., Liefg. 1—4. (G.)
71. v. Gorup-Besanez. Lehrbuch der anorganischen Chemie; 5. Aufl., Braunschweig 1874. (V.)
77. Haushofer. Die Constitution der natürlichen Silicate; Braunschweig 1874. (V.)
87. Hofmann, A. W. Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts; I. und II. Liefg., Braunschweig 1875. (G.)
64. Kerl, Bruno. Repertorium der technischen Literatur; 2. und 3. Liefg., Berlin 1872. (G.)
81. Kopp, Em. Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen; 4. Aufl., I. Abtheilung, Leipzig 1874. (V.)
90. Kopp, Herm. Ansichten über die Aufgabe der Chemie und über die Grundbestandtheile der Körper bei den bedeutendern Chemikern von Geber bis Stahl. — Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers. III. Stück der Beiträge zur Geschichte der Chemie. Braunschweig 1875. (V.)
98. Krönig. Das Dasein Gottes u. das Glück der Menschen; Berlin 1874. (V.)
72. Kubel und Tiemann. Anleitung zur Untersuchung von Wasser; 2. Aufl., Braunschweig 1874. (V.)
97. Landauer, J. Die Löthrohranalyse. Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen auf trocknem Wege. Mit freier Benutzung von Will. Elderhorst's Manual of qualitative Blowpipe Analysis; Braunschweig 1875. (V.)
93. Lenz, L. Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse; Iglau 1873. (V.)
67. Lorscheid, Lehrbuch der anorganischen Chemie; 2. Aufl., Freiburg i. B. 1872. (V.)
82. Lorscheid, Lehrbuch der organischen Chemie, Freiburg i. B. 1874. (V.)
78. Mohr, F. Chemische Toxikologie; Braunschweig 1874. (V.)
86. Neumayer, G. Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen; Berlin 1875. (G.)
91. Otto, R. Anleitung zur Ausmittelung der Gifte; 5. Aufl. Braunschweig 1875. (V.)
66. Pinner, A. Repetitorium der anorganischen Chemie; Berlin 1874. (V.)
79. v. Richter, V. Lehrbuch der anorganischen Chemie; Warschau 1874. (In russ. Sprache; V.)
84. v. Richter, V. Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie; Bonn 1875. (V.)

Kat.-Nummer.

76. Schwanert, H. Hülfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten; 2. Aufl., Braunschweig 1874. (V.)
95. Selmi, Franc. Nuovo Processo generale per la ricerca della Sostanze venefiche; Bologna 1875. (V.)
100. Silliman, B. American contributions to Chemistry; Philadelphia 1874. (V.)
65. Smith, J. Lawrence. Mineralogy and Chemistry; Louisville 1873. (V.)
73. Wislicenus, J., Strecker's kurzes Lehrbuch der organischen Chemie; 1. Abtheilung, 6. Aufl., Braunschweig 1874. (V.)
93. Zängerle, M. Lehrbuch der Chemie; München 1875. (V.)
94. Zängerle, M. Grundriss der Chemie; München 1875. (V.)

III. Kürzere Abhandlungen, Monographieen u. s. w.

198. American Academy of Arts and Sciences, Proceedings of the. — New Series; vol. 1, Boston 1874. (G.)
152. Atterberg. Undersökningar öfver metallen Berylliums föreningar; Stockholm 1873. (G.)
153. Atterberg. Observationer om några Borsyrans föreningar. (G.)
156. Atterberg. Några bidrag till kännedomen om Molybden; Stockholm 1872. (G.)
106. Bauer. Officieller Ausstellungsbericht. Die chemische Grossindustrie; Wien 1874. (V.)
99. Bayrische Akademie der Wissenschaften in München. Verzeichniss der Mitglieder; München 1873.
200. Bergstrand, J. O. Bidrag till Kännedomen om de Svenska Åkerjordarternas Absorbtionsförmåga; Upsala 1875. (G.)
181. Biel, J. Untersuchungen über den Kumys; Wien 1874. (V.)
225. Biel, J. Physiologisch-chem. Bemerkungen z. Thierbluttransfusion. (V.)
84. Birnbaum, K. Ein Stück Alchemie aus dem Anfange des neunzehnten Jahrhunderts. (V.)
123. v. Bischoff, T. L. W. Ueber den Einfluss des Freiherrn Justus von Liebig auf die Entwickelung der Physiologie. Denkschrift. (V.)
116. Blake, J. On the connection between Isomorphism, Molecular Weight and Physiological Action (Sep. Abdr., V.).
207. Bruylants. Recherches sur les Hydrocarbures de la formule C^nH^{2n+2} Louvain 1875. (V.)
226. Buchner, L. A. Ueber die Beziehungen der Chemie zur Rechtspflege. Festrede; München 1875. (V.)
110. Campani. Lavori di Chimica agraria, eseguti nel laborat. chim. della università di Siena. 1873. (V.)
141. Campani, Gio. L'odierno concetto chimico dei Corpi; Siena 1874. (V.)
228. Cannizzaro. Discorso di apertura della Classe III, del 1°. Congresso della Società italiana per il progresso delle scienze. (V.).
227. Chimica, la, al XII. Congresso degli Scienziati italiani, riunitosi a Palermo. (G.).
161. Cleve. Om några nya föreningar mellan Qvicksilfverrhodanid etc. (V.)
162. Cleve. Om nya Rhodanguldföreningar. (V.)
163. Cleve. Bidrag till jordartmetallernas kemi. I. Thorium; Stockholm 1874. (V.)
165. Cleve. Om Platinabaser etc. (V.)
166. Cleve. Om några märkliga isomerier ur den organiska Kemien (V.).
167. Cleve. Om några isomera Platinabaser. (V.)
168. Cleve. Om några brom- och jodhaltiga ammoniakaliska Platinaföreningar. (V.)
169. Cleve. Sulfiter af de isomera baserna platosammin och platosemidiammin. (V.)
170. Cleve. Nitriter af några platinabaser. (V.)
175. Cleve. Om Ammoniacal. Platinumbaser; Stockholm 1872. (V.)

Kat.-Nummer.

177. Cleve. Om några derivater af den Gros'ska Platinabaser; Stockholm 1868. (V.)
178. Cleve. On the geology of the North Eastern West India Islands; Stockholm 1871. (V.)
179. Cleve. Om ammoniakaliska Platinaföreningar; Upsala 1866. (V.)
180. Cleve. Bidrag till kännedomen af ammoniakaliska Kromföreningar. (V.)
164. Cleve och Högland. Om Yttrium och Erbiumföreningar; Stockholm 1878. (V.)
113. Cooke, Josiah, P. The Vermiculites, their crystallographic and chemical relations to the micas. — Sep.-Abdr. aus: Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences; Boston. (V.)
199. Cooke, Josiah. Melanosiderite, a new mineral species. — On two new varieties of vermiculites. (Sep.-Abdr. V.)
172. Cronander. Om Fosforsuperklorid. Upsala 1878. (G.)
101. Denkschrift des Offenbacher Verf. f. Naturkunde zur Säkularfeier der Senkenberg'schen Stiftung (Dr. med. Meyer, Th. Petersen, Dr. med. Fulda, Dr. med. Walter, Lehmann.) (G.)
205. Dollfuss, E. et Goppelsröder. Étude pratique et théorique sur les Outremers vert, bleu et violet. Muln. 1875.
87. Donath, Ed. Monographie der Alkohol-Gährung; Brünn 1874.
148. Eichhorn. Einige Beiträge zu den Absorptions-Erscheinungen in den Ackererden.
202. Ekman, F. L. Om Terebinsyrans salter, amider och eterarter; Stockholm 1861. (G.)
201. Ekstrand, A. E. Reten och några dess Derivater; Upsala 1875. (G.)
187. Emmerling, A. Beiträge zur Kenntniss der chem. Vorgänge in der Pflanze; Kiel 1874. (V.)
189. Erlenmeyer. Ueber den Einfluss des Freih. Justus v. Liebig auf die Entwickelung der reinen Chemie. Denkschrift. (Kgl. Bair. Ak. d. Wissenschaften.) (V.)
100. Faye. Sur la situation actuelle du Bureau des Longitudes; 23. Dec. 1872. (V.)
102. Festschrift z. F. d. Naturforschenden Gesellsch. zu Freiburg i. B. 1871. (G.)
117. Festschrift zur Einweihung des Bernoullianums. Hagenbach, Aphorismen zur Molecularphysik. Piccard, Mittheilungen aus dem chem. Laborat. der Universität Basel 1874. (G.)
143. Fischer, Em. Ueber Fluorescein und Phtaléin; Strassburg 1874. (V.)
98. Fischer, F. Das Trinkwasser, seine Beschaffenheit, Untersuchung und Reinigung; Hann. 1878. (V.)
188. Fischer, Ferd. Stöchiometrie; Hann. 1875. (V.)
185. Forst, C. Beiträge zur Kenntniss der Hydrobenzoine. Inaug.-Diss.; Bonn 1874. (V.)
91. Fresenius. Geschichte des chem. Laboratoriums zu Wiesbaden; Wiesbaden 1873. (V.)
224. Gawalowsky, A. Directe Bestimmung des Schwefelcalcium neben Gyps im gebrauchten Beinschwarz (Spodium). (Sep.-Abdr. V.)
94. v. Gerichten, Ed. Ueber Selensäure und ihre Salze. Inaug.-Diss.; Erlangen 1873. (V.)
189. v. Gerichten, Ed. Theorie der Säuren- und Salzbildung und die electrochemische Theorie; Erlangen 1875. (V.)
204. Goppelsröder. Note sur quelques effets de l'ozone et de la gelée; Mülhouse 1875. (V.)
192. Grete. Ueber Metabromtoluol. Celle. (V.)
191. Groth, P. Ueber das Studium der Mineralogie auf den deutschen Hochschulen. Strassburg 1875. (V.)
193. Guareschi, Icilio. Idrocarburi. Sep.-Abdr. (V.)
218. Guareschi, I. Trasformazione della Benzamide in Aldeide ed Alcohol Benzoico. (V.)

Kat.-Nummer.

219. Guareschi, I. Ricerche sui prodotti dell'azione dell'urea sull'asparagina e sull' acido aspartico. (V.)
196. Gunning. Ueber Sacharimetrie und Zuckerbestimmung. Deutsche Ausg. v. C. Scheibler; Berlin 1875. (G.)
115. Hemilian. Ueber die Sulfoderivate der normalen Buttersäure. Inaug.-Diss. Göttingen 1873. (V.)
96. Hinrichs, Gust. On the Spectra and Composition of the Elements.
194. van't Hoff, J. H. La Chimie dans l'Espace. Rotterdam 1875. (V.)
221. Jacobsen, O. Ueber die Luft des Meerwassers. Berlin 1874. (V.)
222. Jacobsen, O. Die physikalisch-chem. Beobachtungen auf d. Expedition z. Untersuchung d. Ostsee im Sommer 1871. Kiel 1873. (V.)
88. Jahresbericht des Lesevereines der deutschen Studenten Wiens; 1871 bis 1873. (G.)
157. Ihre. Om öfverjodsyrans mättningskapacitet. Oerebro 1869. (G.)
158. Jolin. Om Cerium och dess föreningar. Stockholm 1874. (G.)
211. Jörgensen, S. M. om den saakaldte Herapathit og lignende Acjperjodider. Sep.-Abdr. Kjöbenh. 1875. (V.)
212. Kaiser, J. A. Ein Beitrag zum Nachweis des Arseniks in gerichtlichen Fällen. St. Gallen 1875. (V.)
216. Kämmerer, H. Untersuchungen über die Luft in Schulzimmern bei Luft- und Ofenheizung. Sep.-Abdr. München 1875. (V.)
137. Koerner, W. Studj sull'isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio. (V.)
182. Koerner, W. Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche. Palermo 1869. (V.)
103. Kohl. Geschichte der Jacquard-Maschine. Preisschr. vom V. z. Bef. d. Gew.-Fl. in Pr. Berlin 1874. (G.)
134. Kopp, E. Wiener Weltausstellung; Schweiz; Chem. Industrie. Schaffhausen 1874. (V.)
230. Krafft, Fr. Ueber die Entwickelung der theor. Chemie. Vortrag. Basel 1875. (V.)
231. Kraus, C. Zur Kenntniss des Chlorophyllfarbstoffs und seiner Umwandlungsproducte. Inaug.-Diss. München. Stadtamhof 1875. (V.)
232. Kraus, C. Pflanzenphysiologische Untersuchungen. Sep.-Abdr. (V.)
135. Krönig. Entwurf eines erfahrungsphilosophischen Systems. Berl. 1874. (V.)
105. Lieben. Offic. Ausstellgsber. Die chemische Industrie. Wien 1873. (V.)
126. Lubavin, N. Ammoniak - Verbindungen des Valerals. St. Petersburg 1874. (In russ. Spr. V.)
184. Mathias, C. Ueber Derivate der Phosphenylsäure. Inaug.-Diss. Zürich 1875. (G.)
93. Melsens. Sur les boissons alcooliques glacées etc. (V.)
108. Melsens. Sur la congélation des liquides alcooliques. Sep.-Abdr. (V.)
109. Melsens. Notes chimiques et chimico-physiques. (V.)
195. Mendelejeff, D. Ueber die Ausdehnbarkeit der Gase; Th. I. St. Petersburg 1875. (In russ. Spr. V.)
146. Mey, Max. Zur Aetiologie und Therapie der Lungenschwindsucht; Leipz. 1875. (G.)
112. Miescher, F. Die Spermatozoen einiger Wirbelthiere. Beitrag zur Histochemie. Basel 1874. (V.)
210. Neminar, Ed. Ueber die chemische Zusammensetzung des Mejonits. Separat.-Abdr. Wien. (V.)
92. Neubauer. Ueber die Fortschritte der Chemie in den letzten Decennien; Wiesbaden 1873. (V.)
149. Nilson. Om Thialdin. Upsala 1866. (G.)
150. Nilson. Om Selensyrliga Salter. (G.)
151. Nilson. Researches on the Salts of Selenious Acid. Upsala 1875. (G.)
217. Nölting, E. Zur Constitution der Benzolderivate. Inaug.-Diss. Zürich 1875. (V.)
173. Norblad. Bidrag till kännedomen om Vanadiums amfidsalter. Upsala 1874.

Kat.-Nummer.

174. Norblad. Beskrifning af några apparater för åstadkommande af långvariga och konstanta gasströmmar samt af en häfverts afloppshastighet.

229. Obach, E. Ueber das Verhalten der Amalgame u. der geschmolzenen Legirungen gegen den galvan. Strom, u. über d. Natur der bei d. Amalgamation der Metalle auftretenden elektr. Ströme. Inaug.-Diss. Leipzig 1875.

120. Ott, Ad. Beleuchtung der Gründe wider den Erfindungsschutz. Schaffhausen 1874. (V.)

140. Outerbridge, Alex. The Spectroscope in its application to mintassaying 1874.

160. Pahl. Om pyrofosforsyrade salter. Upsala 1872.

97. Regia Università di Palermo. Laboratorio di Chimica generale.

114. Pavesi, Angelo ed Ermenegildo Rotondi. Relazione dei lavori eseguiti nel lab. chim. della stazione d'agricoltura in Milano; Anno 1872/73.

188. Petermann. Les engrais chimiques à l'Exposition universelle de Vienne; Brux. 1874.

144. Petermann, A. Le Phosphate de chaux fossile en Belgique; Brux. 1874. (V.)

223. Petermann, A. La précipitation des Eaux d'égout par le procédé Whitthread; Brux. 1875. (V.)

121. v. Pettenkofer, M. Dr. Just. Freiherrn von Liebig zum Gedächtniss. Rede. (V. d. K. B. Akad. d. Wissensch.)

158. Pettersson. Bidrag till kännedomen om Selensyrade Alunarterna; Göteb. 1872.

171. Petersson. Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen. I. Upsala 1873.

203. Santesson, B. Om några af metallen Niobiums föreningar; Ups. 1875.

181. Scacchi, Angelo. Sulle forme cristalline di alcuni compositi di Toluene; Napoli 1870. (G.)

197. Scheibler. Festschrift zur Feier des 25jährigen Bestehens des Vereines für die Rübenzucker-Industrie d. Deutschen Reiches; Berl. 1875. (V.)

127. Schmidt, C. Hydrologische Untersuchungen. V. Sibirische Seen. (Aus: Mém. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Pétersb.) 1873.

128. Schmidt, C. Hydrologische Untersuchungen. III. Das Eismeerwasser. (Aus: Bullet. de l'Acad. Imp. des Sc. de St. Pétersbourg. V.)

129. Schmidt, C. Hydrologische Untersuchungen. VI. Aral- und Kaspisee. (Aus: Bull. de l'Acad. Imp. des Sc. de St. Pétersbourg. V.)

132. Schmidt, C. Essbare Erden. Aus: Bull. de l'Acad. Imp. des Sc. de St. Pétersbourg. (V.)

119. Schrauf. Untersuchung eines neuen Minerals, des Veszelyit. (Sep.-Abdr. V.)

86. Schröder, H. Dichtigkeitsmessungen. (V.)

118. Sieber, L. Lettre de Jean Bernouilli à Jean-Jacques de Mairan. (G.)

95. Smith, Angus. Alcali Act 1863. 6. annual report; London 1870.

208. Spring, W. Sur la dilatation, la chaleur specifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de la capacité des atomes des corps simples et composés pour la chaleur. (V.)

213. Spring, W. Recherches sur les acides du Chlore. Sep.-Abdr. (V.)

215. Spring, W. Hypothèses sur la Cristallisation. Liège 1875. (V.)

180. Stingl. Offic. Ausstellungsbericht. Apparate der chem. Grossindustrie; Wien 1874.

145. Stingl. Fetthaltiges Condensationswasser als Kesselspeisewasser und dessen Reinigung. Sep.-Abdr. (V.)

85. Struve, H. a) Zur Entdeckung der Blausäure. — b) Nicotin und Colchicin. (G.)

159. Sonnberg. Om några nya alunarter etc. (G.)

186. Tageblatt der 47. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte zu Breslau 1874. (G.)

Kat.-Nummer.

176. Thalén. Om spektra, tillhörande Yttrium, Erbium, Didym och Lanthan. Stockholm 1874. (G.)
111. Thiel, C. E. Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie; Braunschweig 1874. (G.)
154. Tholander. Försök att utröna rostningens inflytande på magnetisk Jernmalm och blodsten. (G.)
138. Tieftrunk, F. Die Gasbeleuchtung; Stuttgart 1874. (V.)
147. Trieste. Bolletino della società adriatica dei scienze naturali in, No. I 1875.
125. Udine. Annali della stazione sperimentale agraria. Anno sec. 1872. Udine 1872. (G.)
104. Ulbricht, R. Beitr. zur Methode der Weinanalyse. (2 Hefte.) 1874.
220. Verhandlungen und Mittheilungen des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Hannover. (1 Heft.) Hannover 1875. (G.)
122. Vogel, Aug. Just. Freih. v. Liebig als Begründer d. Agriculturchemie. Denkschr. (K. B. Ak. d. Wiss.)
214. Vogel, Edm. The revelations of the Spectrum. S. Francisco 1875. (V.)
186. Volkelt, Dr. J. Kant's kategorischer Imperativ u. die Gegenwart; Wien 1875. (G.)
183. Waller, Edwyn. Report on Disinfection and Disinfectants. Cambridge, U. S. 1874. (V.)
190. Walz, Isidor. Contributions to the Theory of Solubility. Philadelphia 1875. (V.)
206. Weber. Die specif. Wärmen der Elem. C, Bo und Si. Stuttg. 1874. (V.)
90. Weihrich. Die Ansichten der neueren Chemie. Mainz 1872.
89. Wiebel. Die Insel Kephalonia und die Meermühlen von Argostoli; Hamb. 1873.
142. Wilhelm, Franz de Paula. Die Kohlehydrate. Salzb. 1874. (V.)
209. Witt, Otto. Zur Kenntniss des Metadichlorbenzols. — Ueber aromatische Nitrosamine. Inaug.-Diss.; Zürich 1876. (V.)
124. Ziecken, Dr. Jahresber. über die Kgl. und Städt. Gewerbeschule zu Coblenz 1874; enthält: Zwick, Beiträge zur Beurtheilung des Trinkwassers. (G.)

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin Stallschreiberstrasse 47.